JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

HEINRICH WIELAND
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 582

MIT 23 FIGUREN IM TEXT

1953

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

582. Band

Carbonylierung I

Über die Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen
Synthesen α,β-ungesättigter Carbonsäuren und ihrer Derivate

Von *Walter Reppe*

(Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Ludwigshafen am Rhein)

(Mit 1 Figur im Text)

(Eingelaufen am 23. März 1953)

Vor einigen Jahren hatten wir in dieser Zeitschrift[1]) über die cyclisierende Polymerisation des Acetylens als Teilgebiet unserer in den Jahren 1928—1945 durchgeführten Arbeiten über die Reaktionen von Acetylen und Kohlenoxyd berichtet. Als weiteren Beitrag bringen wir nun die Ergebnisse unserer Untersuchungen mit Kohlenoxyd.

Die zur Veröffentlichung kommenden Arbeiten sind zum überwiegenden Teil noch nicht abgeschlossen und befinden sich noch in voller Entwicklung. Bedauerlicherweise ist infolge der Kriegs- und Nachkriegsverhältnisse ein beträchtlicher Teil unserer Unterlagen und Aufzeichnungen abhanden gekommen, so daß die Wiedergabe unserer Versuchsergebnisse nicht immer mit der gewünschten Vollständigkeit und Exaktheit erfolgen kann.

Zusammenfassende Darstellungen über die Arbeiten auf diesem Gebiet wurden nach 1945 von uns veröffentlicht[2]). Die nach dem

[1]) Liebigs Ann. Chem. **560**, 1—116 (1948).

[2]) Naturforsch. Med. Dtschl. **36**, 115 (1939—1946); W. Reppe, Experientia [Basel] **5**, 108—110 (1949); W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds, S. 94—125, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1949); W. Reppe, Chemie-Ing.-Techn. **22**, 273, 361, 437, 527 (1950), zusammengefaßt in: Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 2. Auflage 1952.

Zusammenbruch erfolgte Einsichtnahme der Besatzungsmächte in unsere aus zeitbedingten Gründen nicht veröffentlichten Patente und Patentanmeldungen und in unsere Forschungsergebnisse hat aber dazu geführt, daß auch von anderer Seite auf Grund unserer Arbeiten über dieses Gebiet berichtet wurde, teils mit, teils ohne Erwähnung unseres maßgebenden Anteils an dieser Entwicklung. So ist inzwischen auf diesem Gebiet eine weitreichende Buch-, Zeitschriften- und Patent-Literatur entstanden, die in der vorliegenden Veröffentlichung unberücksichtigt bleibt. Diese enthält lediglich — wenn nicht besonders vermerkt — unsere bis 1945 durchgeführten Untersuchungen. Wir behalten uns vor, zu gegebener Zeit über die weiteren Fortschritte zu berichten.

Wir haben die Gruppe der von uns bearbeiteten Kohlenoxyd-Reaktionen als „Carbonylierung" bezeichnet und verstehen darunter Reaktionen des Kohlenoxyds mit organischen Verbindungen, die unter dem katalytischen Einfluß von Metallcarbonylen oder -carbonylwasserstoffen verlaufen. Hierunter fallen folgende bisher bearbeitete Reaktionen:

1. Umsetzung des Acetylens und seiner Substitutionsprodukte mit Kohlenoxyd und Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Wasser, Alkoholen, Mercaptanen, Ammoniak und Aminen, Carbonsäuren u. a. Dabei entstehen α,β-ungesättigte Carbonsäuren oder deren funktionelle Derivate.
2. Umsetzung von Olefinen und ihren Substitutionsprodukten mit Kohlenoxyd und Verbindungen wie den in 1. genannten zu Carbonsäuren und deren Derivaten.
3. Umsetzung von Alkoholen, Äthern und Estern mit Kohlenoxyd zu Carbonsäuren und deren Derivaten.
4. Umsetzung cyclischer Äther mit Kohlenoxyd zu Dicarbonsäuren und deren Derivaten.
5. Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser zu primären Alkoholen.
6. Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd, Wasser, Ammoniak oder Aminen zu ein- oder mehrfach alkylierten Aminen.
7. Umsetzung von Kohlenoxyd mit Acetylen bzw. seinen Substitutionsprodukten und Wasser zu Hydrochinon bzw. substituierten Hydrochinonen.

Die unter 1. bis 4. angeführten Reaktionen verlaufen vornehmlich in Anwesenheit von Metallcarbonylen, während die unter 5. bis 7. genannten hauptsächlich mit Metallcarbonylwasserstoffen erfolgen.

A. Einführung

Im Verlaufe unserer Arbeiten über Acetylen-Druckreaktionen, die zu den Reaktionsgruppen der „Vinylierung" und „Äthinylierung" führten und Gegenstand späterer Veröffentlichungen sein werden, erschien es von besonderem Interesse, Acetylen mit Kohlenoxyd umzusetzen. Diese Arbeitsrichtung war aus zweierlei Gründen von Bedeutung: Vom wissenschaftlichen Standpunkt erschien es bei der hohen Reaktionsfähigkeit des Acetylens und des Kohlenoxyds verlockend, neue Reaktionen und einfachere Wege aufzufinden, die zu interessanten Stoffklassen führen. Wirtschaftlich betrachtet, ließ die Verwendung des wohlfeilen Kohlenoxyds eine wesentliche Verbilligung des verhältnismäßig teuren Acetylenanteils in den zu synthetisierenden Verbindungen erhoffen. Darüber hinaus bot sich hier die Aussicht, die beträchtlichen, bei der Gewinnung von Calciumcarbid anfallenden Kohlenoxydmengen nutzbringend für chemische Synthesen zu verwerten, während bisher das Kohlenoxyd aus dem Carbidprozeß höchstens zu Heizzwecken Verwendung fand.

Beim Studium der Reaktionen zwischen Acetylen und Kohlenoxyd unter Druck in Gegenwart von Wasser zeigte sich, daß entgegen der Erwartung — wir dachten zunächst an eine mögliche Bildung von Acetylenmono- oder -dialdehyd — Acrylsäure entstand. Unsere Versuche führten zu der wichtigen Erkenntnis, daß die neue Reaktion nur in Anwesenheit von metallischem Nickel oder gewissen Nickelverbindungen eintritt. Bei genauerer Erforschung der Reaktionsbedingungen, insbesondere der für die Reaktion erforderlichen Katalysatoren, stellte sich bald heraus, daß besonders Nickelcarbonyl die Reaktion zwischen Acetylen und Kohlenoxyd günstig beeinflußt. Auch solche Nickelverbindungen waren als Katalysatoren brauchbar, die unter den Reaktionsbedingungen Nickelcarbonyl bilden. Es war überraschend, daß gerade die seit langem als Katalysatorgifte bekannten Metallcarbonyle hier die Rolle von katalytisch wirksamen CO-Überträgern übernehmen[3]).

Wie unsere weiteren Arbeiten auf dem Kohlenoxyd-Gebiet zeigten, erwies sich die Einführung der Metallcarbonyle und der Metallcarbonyl-wasserstoffe in die Methodik der organischen Chemie als eine überaus fruchtbare Entdeckung für die Verwirklichung einer Reihe von neuen und wichtigen Synthesen. Es ist zu erwarten, daß die weitere Ausarbeitung zu neuen Acrylderivaten führen wird, die für viele Gebiete von Interesse sind.

[3]) DBP 855110 v. 1. 8. 1939, DBP 872 341 u. 854948 v. 7. 10. 1939, BASF (W. Reppe).

Außer Wasser, wie es für die Bildung von Acrylsäure aus CO und C_2H_2 erforderlich ist, können auch andere Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen angewandt werden, wie Alkohole, Mercaptane, Ammoniak und Amine, Carbonsäuren usw., wobei die entsprechenden funktionellen Derivate der Acrylsäure, wie Ester, Thioester, Amide, Anhydride usw. entstehen[4]).

$$C_2H_2 + CO + H_2O \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOH + 50{,}6\ \text{kcal}$$
Acrylsäure

$$C_2H_2 + CO + ROH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOR + 53{,}8\ \text{kcal}$$
Acrylsäuremethylester (R = CH_3)

$$C_2H_2 + CO + RNH_2 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CO{-}NHR + 87{,}1\ \text{kcal}$$
Acrylsäureanilid (R = C_6H_5)

$$C_2H_2 + CO + RSH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CO{-}SR$$
Acrylsäurethioester

$$C_2H_2 + CO + R{-}COOH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R$$
gemischtes Säureanhydrid

B. Theorie der Bildung der Acrylsäure und ihrer Derivate

Versucht man, sich ein Bild über den Verlauf dieser überraschenden Reaktionen zu machen, so liegt zunächst nahe, den Reaktionsverlauf in der Weise zu deuten, daß das Acetylen in einer unsymmetrischen Form (Isoform) mit Kohlenoxyd zum Methylenketen reagiert, das sich dann mit Wasser, Alkoholen usw. zur Acrylsäure, Acrylsäureestern usw. umsetzt. Von den Ketenen ist ja bekannt, daß sie sich mit Wasser und Alkoholen bereits bei relativ niedrigen Temperaturen zu Säuren und Estern vereinigen. Die bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen erfolgende Bildung, z. B. der Acrylester aus Acetylen, Alkoholen und Kohlenoxyd bzw. Metallcarbonylen könnte hiermit ihre Deutung finden.

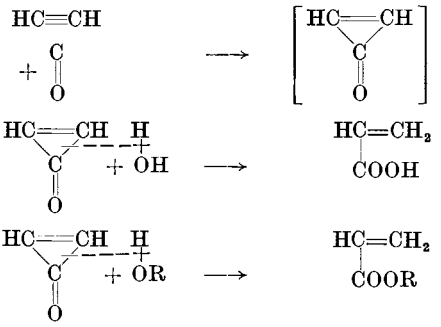
$$H_2C{=}C\!\!\diagup\!\!\diagdown + CO \longrightarrow [CH_2{=}C{=}C{=}O] \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CH{-}COOH$$
$$[CH_2{=}C{=}C{=}O] \xrightarrow{ROH} CH_2{=}CH{-}COOR$$

Die „Keten-Theorie" erklärt jedoch nicht die analoge Reaktionsfähigkeit der einseitig und doppelseitig substituierten Acetylene. Im

[4]) DBP 872 042 u. 872 939 v. 12. 1. 1940, BASF (W. Reppe, C. Schuster, R. Keller). DBP 851 339 v. 18. 12. 1939, BASF (W. Reppe, O. Hecht, E. Gassenmeier). DBP 856 293 v. 3. 2. 1940, BASF (W. Reppe, O. Hecht, K. H. Merkel). DBP 857 635 v. 26. 1. 1940, BASF (W. Reppe, A. Simon).

ersten Fall entstehen, wie unsere Versuche zeigten, Reaktionsprodukte, deren Bildung mit der Ketentheorie nicht vereinbar ist; im zweiten ist eine Ketenbildung nicht möglich, da bewegliche Wasserstoffatome am Acetylenderivat fehlen.

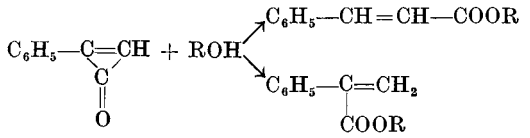
Wir geben daher der Anschauung den Vorzug, daß die Reaktion über die intermediäre Bildung eines hypothetischen Cyclopropenon-Ringes aus Acetylen und Kohlenoxyd verläuft, der dann durch Verbindungen mit „beweglichem" Wasserstoffatom wie Wasser, Alkohole, Amine, Mercaptane, Carbonsäuren usw. aufgespalten wird:



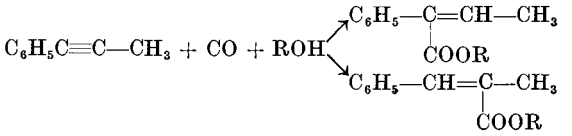
Die Aufspaltung mit molekularem Wasserstoff hat bisher zu keinen brauchbaren Resultaten geführt.

Wir sind uns dabei völlig im klaren, daß der Cyclopropenonring zunächst nur hypothetischer Natur ist.

Entsprechend unseren Vorstellungen wird aus Phenylacetylen, Kohlenoxyd und Alkoholen α-Phenylacrylsäureester erhalten, während Zimtsäureester, der nach unserer Hypothese gleichzeitig entstehen könnte, nach der Keten-Theorie aber ausschließlich entstehen müßte, nicht nachgewiesen werden konnte.



Aus Methylphenyl-acetylen wurden entsprechend der Dreiring-Hypothese tatsächlich die Ester zweier verschiedener Carbonsäuren, der α-Phenyl-crotonsäure und der α-Methylzimtsäure, erhalten:



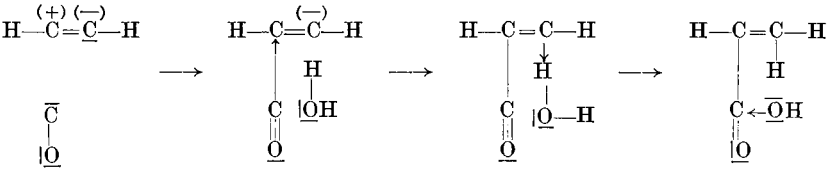
Tolan als symmetrisch substituiertes Acetylen ergab wie Acetylen selbst nur ein Reaktionsprodukt und lieferte der Theorie entsprechend *trans*-α-Phenyl-zimtsäure.

Unter Berücksichtigung der Elektronentheorie kann man nach B. Eistert den Reaktionsverlauf wie folgt deuten:

Acetylen reagiert in seiner polarisierten Form

$$H—C\equiv C—H \longleftrightarrow H—\overset{(+)}{C}=\underline{\overset{(-)}{C}}—H$$

wobei sich das Kohlenoxyd mit dem einsamen Elektronenpaar seines C-Atoms in die Oktettlücke des einen Acetylen-C-Atoms einlagert. Das einsame Elektronenpaar des anderen Acetylen-C-Atoms nimmt aus dem dritten Reaktionspartner (Wasser, Alkohol u. a.) ein Proton auf. Das Anion des dritten Reaktionspartners (OH, OR, SR, NHR, OOCR) lagert sich an das C-Atom des CO unter Aufrichtung der Dreifachbindung an:



Diese Auffassung erklärt auch das Auftreten von zwei verschiedenen Reaktionsprodukten bei unsymmetrisch substituierten Acetylenen. Die Rolle des Nickels bei dieser Umsetzung ist wohl darin zu sehen, daß es beide Reaktionspartner (Acetylen und Kohlenoxyd) reversibel komplex zu addieren vermag. Die neue C—C-Bindung zwischen dem Acetylen und dem Kohlenoxyd wird vermutlich innerhalb eines solchen Komplexes aus Ni, C_2H_2 und CO gebildet, sobald eine Verbindung mit einer OH-, SH- oder NH-Gruppe darauf einwirkt.

Die Umkehrung unserer Acrylesterkatalyse wurde bereits im Jahre 1924 von S. Skraup und F. Nieten[5]) beschrieben, die die Spaltung des Acrylsäurephenylesters bei 300—320° im geschlossenen Rohr in Phenol, Kohlenoxyd und Acetylen durchführten.

Die Herstellung der Acrylsäure und ihrer Derivate wurde unter Verwendung von Nickelcarbonyl und verschiedenen Nickelverbindungen (Nickelsalzen anorganischer und hauptsächlich organischer Säuren) sowie unter Zusatz von Basen und Säuren als weiteren reaktionsbeschleunigenden Komponenten durchgeführt, wobei Arbeitsbedingungen und Mengenverhältnisse aller Reaktionskomponenten in weiten Grenzen variiert wurden. Hierbei stellten sich im Laufe zahlreicher Versuche schließlich zwei grundsätzlich verschiedene Wege heraus:

a) Die ohne Anwendung von Druck verlaufende stöchiometrische Arbeitsweise, bei der Alkohole u. a. mit Acetylen und

[5]) Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1297 (1924).

Nickelcarbonyl bei Anwesenheit von Säuren umgesetzt werden. Nickelcarbonyl dient hierbei als Kohlenoxydlieferant und wird im Laufe der Reaktion in Nickelsalz übergeführt.

b) Die Durchführung des Verfahrens auf katalytischem Wege, wobei unter der Einwirkung von Nickelsalzen Acetylen und Kohlenoxyd mit Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff zusammentreten.

Auch bei der Erforschung weiterer Kohlenoxydreaktionen verfolgten wir die gleiche Arbeitsmethodik, indem wir zunächst die Metallcarbonyle in stöchiometrischen Mengenverhältnissen als Kohlenoxydlieferanten heranzogen und dann die so gewonnenen Ergebnisse für die Ausbildung katalytisch arbeitender Verfahren verwerteten. In einigen Fällen sind die nach stöchiometrischen Verhältnissen ausgeführten Reaktionen für präparative und technische Zwecke sehr wertvoll.

Aus der Gruppe der substituierten Acetylene wandten wir die neue Reaktion auf folgende Verbindungen an:

Hexylacetylen, Vinylacetylen, Phenylacetylen, Phenylmethylacetylen, Tolan, Propargylalkohol, Butin-1-ol-3, Butin-2-diol-1,4.

Als Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff kamen zur Anwendung:

Hydroxylverbindungen: Methanol, Äthanol, Butanol, Glykol, Butandiol-1,4, Glycerin, Tetrahydrofurfurylalkohol, Phenyläthylalkohol, Phenol, Kresole.

Thioverbindungen: Äthylmercaptan, Dodecylmercaptan, Benzylmercaptan, Thiophenol, Thiokresole, Thioglykolsäure.

Amine: Äthylamin, Butylamin, Pyrrolidin, Dicyclohexylamin, Anilin, Diphenylamin, Harnstoff, Acetamid.

Carbonsäuren: Acrylsäure.

C. Reaktionen von Acetylen mit Kohlenoxyd und beweglichen Wasserstoff tragenden Verbindungen

I. Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Wasser oder Alkoholen

1. Stöchiometrische Arbeitsweise.

Bei der Herstellung von Acrylsäure und deren Estern nach dem stöchiometrischen Verfahren ist die gleichzeitige Anwesenheit von Säuren erforderlich, um das Metall des Carbonyls als Salz zu binden:

$$H_2O + C_2H_2 + {}^1/_4 Ni(CO)_4 + {}^1/_2 HCl_{aq} \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOH + {}^1/_4 NiCl_{2aq} + {}^1/_4 H_2$$

Die stark exothermen Reaktionen verlaufen sehr glatt bereits bei gelinden Temperaturen (40—42 °) mit hervorragenden Ausbeuten. Als Metallcarbonyl ist in erster Linie das Nickelcarbonyl geeignet;

Kobaltcarbonyl liefert schlechtere Resultate, während mit Eisencarbonyl die Ausbeuten noch weiter absinken. Auch in Mischung mit Nickelcarbonyl tritt das Eisencarbonyl nur zum Teil in Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die für die Salzbildung zugesetzte Säure stark beeinflußt. Am besten eignen sich Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere Salzsäure, die am zweckmäßigsten in Form ihrer 40-proc. wäßrigen Lösung zur Anwendung kommt. Wesentlich langsamer verläuft die Reaktion z. B. mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Von den organischen Säuren bewährt sich am besten Eisessig.

Die Anwesenheit von Wasser scheint dabei nach unseren bisherigen Versuchen von Bedeutung zu sein. Nach der Reaktionsgleichung müßte pro Mol entstandene Acrylsäure (oder Acrylsäureester) $^1/_4$ Mol Wasserstoff frei werden. Das Auftreten von freiem Wasserstoff wurde jedoch bei keinem unserer Versuche beobachtet. Sein Verbleib ist noch nicht mit Sicherheit geklärt. In den Abgasen wurden lediglich geringe durch Acetylenhydrierung gebildete Mengen von Äthylen und Äthan gefunden. Beim Vergleich der Ester- und Hydrierzahlen des Reaktionsproduktes wurde festgestellt, daß bei Abwesenheit von Wasser, z. B. beim Arbeiten mit Eisessig, ein mehr oder weniger erheblicher Teil des entstandenen Acrylesters — maximal bis zu 25% — durch Wasserstoff zu Propionsäureester hydriert wurde.

Bei Anwesenheit von Wasser ließ sich eine bessere Übereinstimmung von Ester- und Hydrierzahlen des Reaktionsproduktes erzielen. Bei Verwendung von konz. HCl stimmen bisweilen Verseifungs- und Hydrierzahlen praktisch überein. Der Einfluß des Wassers auf die Nebenreaktion der Hydrierung wurde jedoch noch nicht völlig geklärt.

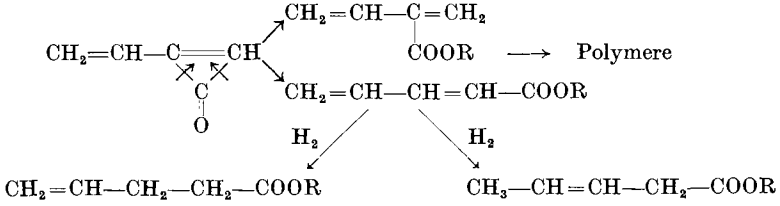
Aus den höhersiedenden Anteilen des Reaktionsproduktes konnte ein ungesättigter Ester vom Sdp. 140—143° isoliert werden, der in seinen Eigenschaften mit Allylessigsäureäthylester gut übereinstimmt. Seine Bildung kann man sich entweder über die „C-Vinylierung" des Acrylesters:

$$CH_2{=}CH{-}COOR + HC{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOR$$

bzw.

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle COOR}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH_2$$

oder durch primäre Kondensation des Acetylens zu Vinylacetylen vorstellen, das weiterhin mit Kohlenoxyd und Alkohol etwa nach folgenden Formelbildern reagiert:



Dabei werden die in beiden Fällen entstehenden α- und β-Butadien-carbonsäureester durch den Reaktionswasserstoff partiell hydriert. Bei der Umsetzung von Vinylacetylen mit Nickelcarbonyl und Alkohol unter gleichen Bedingungen wurden jedoch nur Produkte erhalten, deren Entstehung durch Dimerisierung von primär entstandenem Butadien-carbonsäureester erklärt werden kann.

Nebenher treten auch in geringem Umfang höhermolekulare Produkte auf, die vermutlich auf Polymerisation des β-Butadien-carbonsäureesters, eines Derivates der leicht polymerisierenden β-substituierten Butadiene, zurückzuführen sind. In den höhersiedenden Anteilen, die bei der nach dem stöchiometrischen Verfahren durchgeführten Acrylester-Synthese erhalten wurden, konnte eine Verbindung isoliert werden, deren Zusammensetzung und Siedepunkt auf Tetrahydrobenzoesäure-äthylester stimmt. Dieser kann durch cyclisierende Polymerisation aus 2 Mol Acetylen und 1 Mol Acrylsäure und nachfolgende partielle Hydrierung entstanden sein[6]).

Für die Durchführung der stöchiometrischen Synthese eignet sich am besten ein einfacher Dreihals-Rührkolben, in dem ein Gemisch aus Alkohol und konz. Salzsäure vorgelegt wird. Nach Verdrängen der Luft durch Acetylen läßt man Nickelcarbonyl bei einer Temperatur von 40—42 ° unter Rühren und gleichzeitigem Einleiten von Acetylen zutropfen. Da bei der raschen Acetylenaufnahme leicht Unterdruck entstehen kann, läßt man das Acetylen unter gelindem Überdruck aus einem Gasometer zuströmen. Das eintropfende Nickelcarbonyl erzeugt zunächst eine gelbbraune Fällung, die in kurzer Zeit unter Auftreten der grünen Farbe des Nickelchlorids verschwindet. Nach beendeter Reaktion ist das gesamte Nickelcarbonyl in Nickelchlorid übergeführt. Das Acrylester-Alkohol-Gemisch wird vom Nickelchlorid abdestilliert und der Acrylester in üblicher Weise durch Waschen mit Wasser und Rektifikation in reiner Form gewonnen.

Unter Verwendung der verschiedensten Alkohole stellten wir folgende Acrylsäure-ester her.

	Sdp. °
Äthylester	100
Butylester	144—145
Glykolester	66—68/1—2
Butandiol-1,4-ester	73—86/0,6
Glycerinester	118/2—3
Tetrahydrofurfurylester	55—70/1,5
α-Dekalylester	135—138/14
Phenylester	50—60/1,5

In technischem Maßstab wird die Umsetzung in Reaktionstürmen (Sumpfphase) in kontinuierlicher Arbeitsweise durchgeführt.

Für die technische Ausgestaltung des beschriebenen Acrylesterverfahrens war es erforderlich, einen einfachen Weg für die Regenerierung des in wässriger Lösung anfallenden Nickelchlorids zu

[6]) Vgl. Liebigs Ann. Chem. **560**, 106 (1948).

Nickelcarbonyl zu finden. Wie sich im Laufe unserer vielen Versuche bereits herausgestellt hatte, gelingt dies in einfacher Weise durch Versetzen der Nickelchloridlösung mit etwas mehr Ammoniak, als zur Bildung des komplexen Hexamminnickel (II)-chlorids erforderlich ist, und nachfolgende Behandlung mit Kohlenoxyd bei etwa 80° und 100 atü[7]).

Hierbei bildet sich quantitativ Nickelcarbonyl zurück, während die darüberstehende wäßrige Lösung neben überschüssigem Ammoniak Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat enthält. Durch Behandlung der wäßrigen Phase mit Kalkmilch kann das freie und in Salzform gebundene Ammoniak zurückgewonnen und von neuem dem Prozeß zugeführt werden. Diese einfache Überführung von wäßrigen Nickelsalzlösungen in Nickelcarbonyl, die in Reaktionstürmen nach dem Riesel-, oder besser, nach dem Sumpfverfahren ohne weiteres kontinuierlich gestaltet werden kann, stellt gegenüber der bisherigen metallurgischen Arbeitsweise — Fällung der Nickelchloridlösung mit Soda, Filtrieren, Trocknen, Muffeln und Umsetzung des trockenen Oxyds mit Kohlenoxyd in diskontinuierlicher Arbeitsweise zum Nickelcarbonyl — einen erheblichen technischen Fortschritt dar[8]).

Der Vorteil der stöchiometrischen Acrylester-Darstellung liegt darin, daß sie ohne Anwendung von Druck verläuft, eine Verdichtung des Acetylens also nicht erforderlich ist.

2. Katalytische Arbeitsweise.

Nach Auffindung der stöchiometrischen Acrylester-Synthese war es unser Bestreben, die gefundene neue Reaktion katalytisch zu gestalten. Für ihre Durchführung ist es erforderlich, das Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch (1:1) unter erhöhtem Druck von etwa 30 atü zur Anwendung zu bringen.

Als Katalysatoren für die Acrylesterbildung eignen sich in erster Linie Halogenide des Nickels und Nickelsulfid. Die Wirksamkeit der Nickelhalogenide nimmt vom Chlorid über Bromid zum Jodid stark zu, Nickelfluorid ist unbrauchbar. Nickeljodid wirkt jedoch bereits polymerisierend auf Acrylester. Am vorteilhaftesten verhält sich das Nickelbromid. Seine katalytische Wirksamkeit ist wohl so zu erklären, daß zunächst mit Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck eine bisher unbekannte, sicher sehr instabile und deshalb sehr reaktionsfähige Verbindung $NiCOBr_2$[9]) entsteht, die unter Abgabe von „aktiviertem" CO sich wieder in Nickelbromid zurückverwandelt und von neuem mit Kohlenoxyd reagiert. Das „aktivierte" Kohlenoxyd

[7]) DBP 855845 v. 22. 11. 1939, BASF (W. Reppe); DRP 753618 v. 5. 1. 1940, BASF (W. Reppe, H. Schlenk).

[8]) Über nähere Einzelheiten der Nickelcarbonylbildung aus wäßr. Nickelchloridlösung siehe die spätere Mitteilung „Carbonylierung V: Zur Kenntnis der Metallcarbonyle und -carbonylwasserstoffe".

[9]) Die entsprechende Kobaltjodidverbindung, das $CoCOJ_2$, ist wesentlich stabiler, sie wurde von W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. **243**, 147 (1939), beschrieben.

lagert sich dann nach unserer Arbeitshypothese an Acetylen unter Bildung des „Cyclopropenonringes" an.

Wir haben auch versucht, die katalytische Wirksamkeit des Nickelbromids bzw. des $NiCOBr_2$ durch Beimengung eines Zusatzmetalls, das eine gewisse Affinität zum Brom hat und somit dessen Lockerung im $NiCOBr_2$ hervorrufen könnte, zu steigern, um dadurch eine weitere „Aktivierung" des Kohlenoxyds zu erreichen. Das Zusatzmetall wurde hierbei so gewählt, daß die Bildungswärme seines Bromids kleiner als die des Nickelbromids ist, weil durch Bildung des Bromids des Zusatzmetalls die Katalyse bald zum Stillstand kommen würde. Die stärkste „Aktivierung", die allerdings nur von kurzer Dauer war, wurde mit Eisen erzielt. Als am besten geeignet im Dauerversuch erwies sich Wismut. Im Verlaufe unserer Versuche wurde die Verwendung der Beimetalle wieder verlassen, da einfachere und bessere Katalysatoren gefunden wurden (s. unten).

Zweckmäßig arbeitet man in homogener Phase, d. h. mit gelösten Katalysatoren bei 150—180°. Die erste Reaktionsstufe entspricht folgendem Schema, in dem CO* aktiviertes Kohlenoxyd bedeutet:

$$NiBr_2 + CO \longrightarrow NiCOBr_2 \longrightarrow NiBr_2 + CO^*$$

Leider tritt bei Verwendung von Nickelbromid eine Reihe unerwünschter Nebenreaktionen auf. Unter der Einwirkung des Alkohols entstehen aus Nickelbromid basisches Nickelbromid und weiterhin schließlich Nickelhydroxyd neben Bromalkyl.

$$NiBr_2 + 2\,C_4H_9OH \longrightarrow Ni(OH)_2 + 2\,C_4H_9Br$$

Ferner tritt Nickelcarbonyl auf, das sich unter den Reaktionsbedingungen aus Nickelbromid, Alkohol und Kohlenoxyd in reversibler Reaktion bildet.

$$\begin{array}{l} NiBr_2 + 2\,C_4H_9OH + 5\,CO \longrightarrow Ni(CO)_4 + 2\,C_4H_9Br + H_2O + CO_2 \\ Ni(CO)_4 + 2\,C_4H_9Br + 2\,H_2O \longrightarrow NiBr_2 + 2C_4H_9OH + 4\,CO + H_2 \\ \hline CO_2 + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \end{array}$$

Beide Nebenreaktionen lassen sich durch Zusatz von Alkylbromid bis zu einem gewissen Grade zurückdrängen. Allerdings muß hierbei eine, wenn auch untergeordnete Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff (Wassergasgleichgewicht) in Kauf genommen werden. Es hat sich gezeigt, daß ein etwa 2-proc. Wassergehalt des Butanols von Vorteil ist, da hierdurch einerseits die Löslichkeit des Nickelbromids im Butanol erhöht und andererseits die Ätherbildung zurückgedrängt wird.

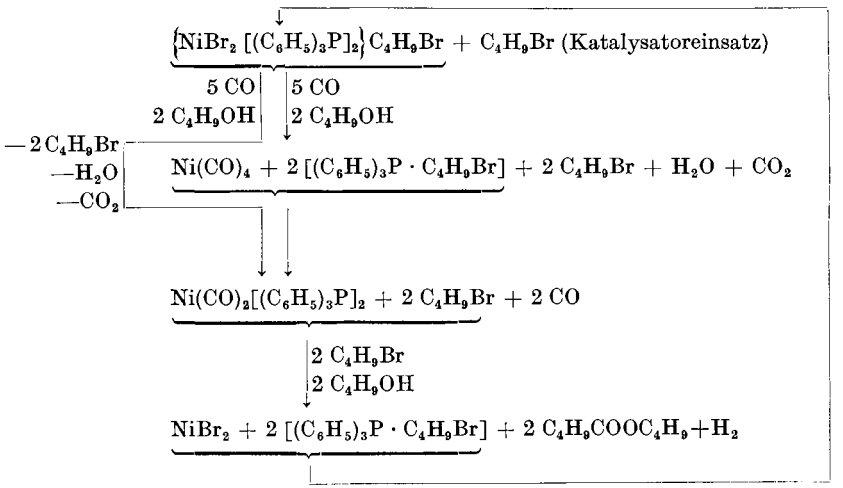
Auf der Suche nach reaktionsfähigen Nickelkomplexen, die sowohl eine höhere Löslichkeit in den angewandten Alkoholen aufweisen als auch die unerwünschten Nebenreaktionen nicht zeigen, fanden wir schließlich in dem Nickelbromid-triphenylphosphin-alkylbromid-Komplex[10]) einen Katalysator, der in ausgezeichneter

[10]) Liebigs Ann. Chem. **560**, 105ff. (1948).

Weise den Anforderungen der Acrylester-Synthese entspricht. Im Falle des Acrylsäurebutylesters z. B. arbeiten wir heute mit dem Komplex

$$\{NiBr_2[(C_6H_5)_3P]_2\}C_4H_9Br,$$

der alle erwünschten Eigenschaften in sich vereint: hohe Löslichkeit in Alkoholen und somit Beschleunigung der Katalyse, Vermeidung der Bildung von Nickelcarbonyl und leichte Regenerierbarkeit infolge großen Kristallisationsvermögens. Etwa während der Reaktion entstandenes Nickelcarbonyl wird unter den Reaktionsbedingungen unmittelbar unter Aufrechterhaltung des „Nickelspiegels" wieder in den ursprünglichen Komplex zurückverwandelt:


{NiBr2 [(C6H5)3P]2} C4H9Br + C4H9Br (Katalysatoreinsatz)
5 CO
2 C4H9OH
5 CO
2 C4H9OH
— 2 C4H9Br
—H2O
—CO2
Ni(CO)4 + 2 [(C6H5)3P · C4H9Br] + 2 C4H9Br + H2O + CO2
Ni(CO)2[(C6H5)3P]2 + 2 C4H9Br + 2 CO
2 C4H9Br
2 C4H9OH
NiBr2 + 2 [(C6H5)3P · C4H9Br] + 2 C4H9COOC4H9 + H2

Die schematisch gezeigten Nebenreaktionen bei der Regenerierung von etwa entstandenem Nickelcarbonyl laufen auf eine untergeordnete Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff und von Valeriansäure bzw. deren Butylester hinaus:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$
$$C_4H_9OH + CO \longrightarrow C_4H_9COOH^{11})$$

Der Gesamtanfall an Nebenprodukten beträgt nur etwa 5%, berechnet auf gebildeten Acrylester.

II. Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Thioalkoholen

Unsere Arbeiten blieben in diesem Falle bisher auf Umsetzungen nach der stöchiometrischen Arbeitsweise beschränkt. U. a. konnten bei Verwendung von Eisessig, Nickelcarbonyl und Acetylen in

[11]) Siehe Carbonylierung III, S. 72.

Anwesenheit der üblichen Polymerisationsverhinderer, wie Hydrochinon, Phenyl-α- und -β-naphthylamin, N-β-Naphthylpyrrolidin usw., und Verdünnungsmitteln, wie Benzol, Toluol usw., folgende Acrylsäurethioester hergestellt werden:

aus		Sdp. °
Dodecylmercaptan	Acrylsäurethiododecylester	121—133/0,4
Benzylmercaptan	Acrylsäurethiobenzylester	94—103/0,8
Thiophenol	Acrylsäurethiophenylester	150—180/10
p-Thiokresol	Acrylsäurethio-p-tolylester	89— 94/0,6
Thioglykolsäure	S-Acrylthioglykolsäure	100—120/1,6 (Zers.)
Phenylacetylen und Äthylmercaptan	α-Phenylacrylsäurethioäthylester	120—140/1

Auch Schwefelwasserstoff reagiert mit Acetylen und Nickelcarbonyl unter Bildung von Thioacrylsäure, die allerdings nur sehr schwer in reinem Zustande zu isolieren ist.

Die Acrylsäure-thioester (CH_2=CHCOSR) sind wasserhelle Flüssigkeiten von widerwärtigem Geruch, die stark zur Polymerisation neigen. Ob beim Erhitzen oder Destillieren auch Umlagerung zu Thionacrylsäureestern (CH_2=CHCSOR) eintritt, wurde nicht näher untersucht.

III. Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Aminen

Bei unseren Versuchen, auch Ammoniak oder primäre und sekundäre Amine mit Acetylen und Kohlenoxyd unter Bildung von Acrylsäureamiden zur Reaktion zu bringen, wandten wir die gleichen Arbeitsbedingungen wie bei den Umsetzungen mit Hydroxylverbindungen und Mercaptanen an. Die Reaktion konnte sowohl stöchiometrisch nach der allgemeinen Gleichung

$$4\,R\text{–}NH_2 + 4\,CH{\equiv}CH + Ni(CO)_4 + 2\,HCl \longrightarrow 4\,CH_2{=}CH\text{–}CONHR + NiCl_2 + H_2$$

als auch katalytisch nach

$$RNH_2 + CH{\equiv}CH + CO \longrightarrow CH_2{=}CHCONHR$$

in Übereinstimmung mit den eingangs diskutierten Arbeitshypothesen durchgeführt werden. Es gelang allerdings bisher nicht, auf diesem Wege das unsubstituierte Acrylamid zu gewinnen.

Folgende Acrylsäureamide wurden hergestellt:

aus		Sdp. °
Äthylamin	N-Äthylacrylamid (dimer)	105—107/9
Butylamin	N-Butylacrylamid (dimer)	146—150/1
Anilin	N-Phenylacrylamid (Acrylanilid)	(Schmp. 101—102)
Pyrrolidin	N-Acrylpyrrolidid	106—108/10
Dicyclohexylamin	N-Dicyclohexylacrylamid	196—206/15
Diphenylamin	N-Diphenylacrylamid (polym.)	190—210/10
Harnstoff	N-Acrylharnstoff (polym.)	
Anilin und Phenylacetylen	α-Phenylacrylanilid	(Schmp. 149—150)

Bei der stöchiometrischen Arbeitsweise reagieren die Amine in Form der Salze der angewandten Säuren, die mit fortschreitender Umsetzung der Amine zu Acrylamiden wieder in Freiheit gesetzt werden.

Die Acrylamide sind äußerst reaktionsfähige, leicht polymerisierbare Verbindungen. So konnten N-Äthyl- und N-Butylacrylamid nur als dimere Produkte, N-Diphenylacrylamid nur in Form eines hochviskosen Polymerisates erhalten werden, während N-Phenylacrylanilid und α-Phenylacrylanilid sich im Reaktionsprodukt in überwiegender Menge in monomerer Form vorfanden.

Bei der katalytischen Arbeitsweise wurde das Amin in einem Lösungsmittel (Tetrahydrofuran oder Benzol) unter Zusatz des Katalysators gelöst und im Autoklaven der Einwirkung eines Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisches (1:1) bei 30—35 atü und 80 bis 180° unterworfen.

Als Katalysatoren benutzten wir $NiCl_2$, NiJ_2, $Ni(CN)_2$, $K_2[Ni(CN)_4]$ sowie Gemische von Kobalt- und Nickelsalzen bzw. Nickel- und Chromverbindungen, die auf einer Trägersubstanz wie Kieselgel oder A-Kohle niedergeschlagen waren.

Acrylanilid stellten wir auch in kontinuierlicher Arbeitsweise her, indem wir eine Lösung von Anilin in Toluol über einen in einem Hochdruckrohr angeordneten Katalysator schickten und gleichzeitig eine Acetylen-Kohlenoxyd-Mischung (1:1) im Gleich- oder Gegenstrom bei einem Gesamtdruck von 30 atü und 170° einleiteten.

Bei Verwendung aromatischer Amine entstand als Nebenprodukt infolge „N-Vinylierung" in geringer Menge das entsprechende N-Vinylamin in hochpolymerer Form:

$$n\ CH{\equiv}CH + n\ H_2NR \longrightarrow (CH_2{=}CH{-}NH{-}R)_n$$

Säureamide, die noch ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten, sind gleichfalls der Reaktion mit Acetylen und Kohlenoxyd zugänglich. So konnte aus Acetamid das gemischte Diacylamid erstmals dargestellt werden:

$$HC{\equiv}CH + CO + CH_3{-}CONH_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CO{-}NH{-}CO{-}CH_3$$

Harnstoff reagiert mit Kohlenoxyd und Acetylen unter Bildung eines polymeren Produktes. Es gelang nicht, den gesuchten N,N'-Diacrylharnstoff zu isolieren.

Acylierung von Aminen mit Kohlenoxyd

Kohlenoxyd reagiert unter dem Einfluß von Carbonylierungskatalysatoren allein mit Aminen unter Bildung von N-Acylverbindungen der Ameisen- und Kohlensäure[12]).

[12]) DBP 863800 v. 8. 8. 1940, BASF (H. Krzikalla u. E. Woldan).

Primäre Amine geben mit Kohlenoxyd monosubstituierte Formamide, bzw. in einer noch ungeklärten Reaktionsfolge symmetrisch disubstituierte Harnstoffe:

Monobutylamin —→ N-Butylformamid bzw. Bis-N-butylharnstoff
Anilin —→ p-Diphenylharnstoff

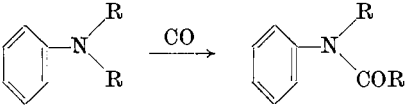
Sekundäre Amine liefern Formylverbindungen:

Dibutylamin —→ Dibutylformamid
Pyrrolidin —→ N-Formylpyrrolidin
Piperidin —→ N-Formylpiperidin
Perhydrocarbazol —→ N-Formylperhydrocarbazol

Besonders bemerkenswert erscheint das Verhalten der tertiären Amine. Aliphatische tertiäre Amine reagieren mit Kohlenoxyd unter Abspaltung eines Alkylrestes zu Dialkylformamiden:

Tributylamin —→ Dibutylformamid

Bei N-dialkylsubstituierten aromatischen Aminen carbonyliert das Kohlenoxyd einen Alkylrest unter Bildung der N-Acylamide der sekundären Basen:



z. B. N-Diäthylanilin —→ N-Äthylpropionanilid
N-Dimethyl-β-naphthylamin —→ N-Methyl-N-acetyl-β-naphthylamin

IV. Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Carbonsäuren zu Acrylsäureanhydriden

In gleicher Weise wie Hydroxyl- und Mercapto-Verbindungen sowie Amine und Säureamide können auch Carbonsäuren mit Acetylen und Kohlenoxyd zur Reaktion gebracht werden, wobei sich entsprechend dem Formelschema auf S. 4 gemischte Anhydride von Carbonsäure und Acrylsäure bilden. Mit Acrylsäure selbst entsteht nach der katalytischen Arbeitsweise in guter Ausbeute Acrylsäureanhydrid, das bei geeigneter Versuchsanordnung auch unmittelbar aus Acetylen, Kohlenoxyd und Wasser erhältlich ist.

V. Umsetzung substituierter Acetylene mit Kohlenoxyd und Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff

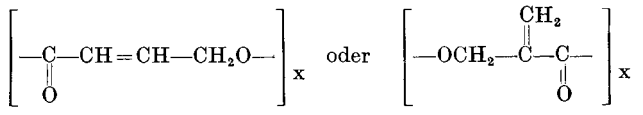
Die beschriebenen Reaktionen zwischen Acetylen und Kohlenoxyd und Verbindungen mit „beweglichen" Wasserstoffatomen sind auf alle Acetylen-Derivate, wie Methyl-, Äthyl-, Phenyl-, Vinyl-, Divinyl- und Diacetylen, ferner auf Alkinole, Alkindiole, deren Ester und Äther, sowie schließlich auf den Acetylenrest tragende Amine und Mercaptane anwendbar. So wurde, wie schon eingangs

bei Erörterung des Reaktionsmechanismus erwähnt, eine Reihe substituierter Acetylene zur Umsetzung gebracht:

	Schmp. °	Sdp. °
Phenylacetylen		
α-Phenylacrylsäure	102—103	
α-Phenylacrylsäureäthylester		124—125/17
Methylphenylacetylen		
α-Methylzimtsäure	74— 78	
α-Phenyl-crotonsäure	130—135	
trans-α-Phenylzimtsäure	172—173	
trans-α-Phenylzimtsäureäthylester		141—148/1,2
Hexylacetylen		
Octen-1-carbonsäure-2	—6	243—244
Octen-1-carbonsäure-2-äthylester		98— 99/10
Butin-1-ol-3		
2-Oxybuten-3-carbonsäure-3		113—115/1—2

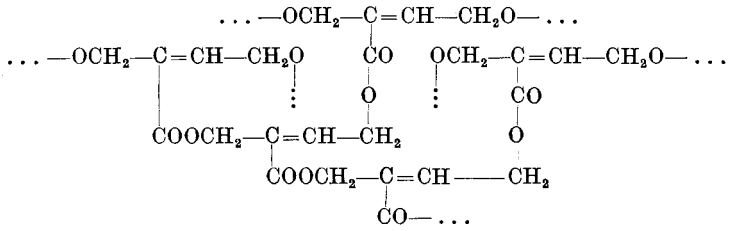
Bei der Umsetzung von Vinylacetylen nach dem stöchiometrischen Verfahren mit Nickelcarbonyl, Salzsäure und Äthanol entstand ein Dienaddukt vom Sdp. 135—137 °/2, dessen Konstitution nicht näher aufgeklärt wurde. Es handelt sich offenbar um ein Cyclohexenderivat mit 2 Carbäthoxygruppen. Da die Bildung eines quartären C-Atoms unwahrscheinlich ist, haben wir angenommen, daß die eine Carbäthoxygruppe nicht am Ring, sondern an der substituierenden Vinylgruppe sitzt[13]). Daneben entstand in geringer Menge ein kristallisiertes Produkt von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_4$, Schmp. 110 °, vermutlich der Halbester des Dienadduktes. Versuche, den monomeren Butadiencarbonsäure-ester zu isolieren, führten bisher zu keinem Erfolg. Nach Hydrierung des unmittelbar anfallenden Reaktionsproduktes wurde bei der Destillation nicht Butancarbonsäureester, sondern lediglich eine Verbindung erhalten, die mit dem Hydrierungsprodukt des dimeren Butadiencarbonsäure-esters identisch war.

Bei Verwendung von Alkinolen und Alkindiolen entstehen meist kettenpolymere oder vernetzte Produkte, da die Hydroxylgruppen der Alkinole bzw. Alkindiole ihrerseits mit in Reaktion treten, z. B. im Falle des Propargylalkohols dürfte unter den vielen Variationsmöglichkeiten folgendes Reaktionsprodukt anzunehmen sein:

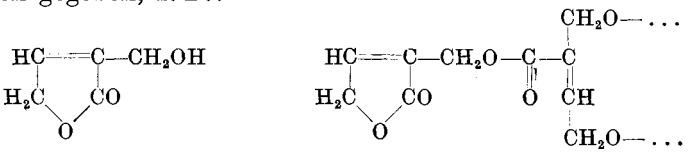


[13]) Neuerdings haben A. J. Jakubowitsch u. W. J. Wolkowa (Ber. Akad. Wiss. UdSSR **84**, 1183, 1952) unsere Versuche auf Grund einer Veröffentlichung unserer beschlagnahmten Laboratoriumsnotizen („Acetylene Chemistry" P. B. Report 18852-s, Charles A. Mayer & Co., Inc., New York, 1949) nachgearbeitet und geben an, daß eine Vinylgruppe und eine Carbäthoxygruppe am gleichen Ring-C-Atom sitzen.

und im Falle des Butindiols:



Hierbei ist auch die Möglichkeit der Bildung von ungesättigten Lactonen gegeben, z. B.:



Beschreibung der Versuche[14])

I. Acrylsäure und Acrylester

1. Stöchiometrische Umsetzung von Acetylenen mit Nickelcarbonyl und Hydroxylverbindungen

(Bearb. mit *A. Magin*)

a) Diskontinuierliche Arbeitsweise mit Alkoholen

Acrylsäure. 110 g Nickelcarbonyl, 450 cm³ Wasser und 50 g 100-proc. Acrylsäure wurden in einem Rührautoklaven aus Edelstahl unter einem Druck von 6 atü Stickstoff und 6 atü Acetylen bei 30—40° erwärmt. Der Druck im Autoklaven fiel rasch ab und wurde durch Nachpressen von Acetylen auf 12 atü gehalten. Nach etwa 3 Stunden war die berechnete Acetylenmenge aufgenommen. Das Umsetzungsprodukt wurde mit Schwefelsäure angesäuert und i. V. destilliert. Es ergab sich bei 35—38°/60 ein wäßriges Destillat, welches einschließlich der vorgelegten Acrylsäure 225 g Acrylsäure enthielt, entsprechend einer Ausbeute von etwa 95% d. Th. Zur Bindung des Nickels können im Ansatz auch andere Säuren, z. B. Essigsäure, Propionsäure usw. verwendet werden.

In eine Lösung von 125 cm³ Salzsäure (D 1,19) und 30 g Acrylester in 1000 cm³ Aceton wurden unter gleichzeitigem Durchleiten von Acetylen 132 g $Ni(CO)_4$ eingetropft, wobei Nickelchlorid kristallin ausfiel. Das Filtrat wurde eingeengt und die entstandene

[14]) Im folgenden werden die nachstehenden Abkürzungen verwendet: SZ = Säurezahl (mg KOH pro g Substanz); VZ = Verseifungszahl; EZ = Esterzahl = VZ—SZ; HZ = Hydrierzahl (g H_2 bei Absättigung der Doppelbindungen von 10000 g Substanz).

Tab. I. Versuche

Alkohol	Säure	H_2O	$Ni(CO)_4$	Acetylen		Destillat				
g	g	g	g	g	ber.	g	VZ	SZ	EZ	HZ
300	HCl 60	90	85	55	52	472	296,3	110,8	185,5	70,2
300	HCl 60	—	86	52	52,5	375	376,5	63,1	313,4	79,0
300	HCl 60	—	97	65	59,3	404	329,7	41,9	287,8	88,5
300	Eisessig 100	150	72	42	44	552	210,8	130,8	80,0	38,1
300	Eisessig 100	—	50	24	30,5	400	198,0	31,0	167,0	13,7

[1]) Nach Abzug des Gehaltes an überschüssiger HCl.
[2]) Nach Abzug der eingesetzten Essigsäure.
[3]) Acrylsäuremenge aus Esterzahl liegt höher als berechneter Wert aus VZ

Tab. II: Versuche mit Methanol

Alkohol	Säure	$Ni(CO)_4$	Acrylsäureester vorgelegt	Umsetzungsprodukt	VZ
Mol	Mol	Mol	Mol	g	
20	2 HCl	1	1/2	1450	249,8
4,4	0,5 Eisessig	0,25	—	315	218,7
8,0	2 Eisessig	1	1/2	813	402,0
21,0	8 HCl	4,0	1/2	2820 $NiCl_2$ fällt krist. aus (661 g)	452,0

Acrylsäure bei 53—55°/25 destilliert. Das Destillat zeigte folgende Daten:

SZ 702, VZ 734, EZ 32 (zugesetzter Acrylester).

Acrylsäuremethylester. In einem mit Rückflußkühler versehenen Rührkolben von 5 l Inhalt wurden zu einer Lösung von 1280 g Methanol und 955 g Salzsäure (D 1,19) nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff bei 32—38° innerhalb 4—8 Stunden 674 g (3,98 Mol) $Ni(CO)_4$ unter gleichzeitigem Einleiten von Acetylen zugetropft. Jeder Tropfen $Ni(CO)_4$ erzeugt zunächst eine braune Trübung, die bald unter Grünfärbung der Lösung verschwindet. Die aufgenommene Acetylenmenge betrug 388 g = 94,5% d. Th. bez. auf eingesetztes $Ni(CO)_4$. Das während der Reaktion entnommene Abgas (45 l) enthielt hauptsächlich Acetylen, daneben eine geringe Menge Kohlenoxyd, die etwa 7 g $Ni(CO)_4$ entsprach, ferner Äthylen und Äthan, entsprechend einer Menge von etwa 3,8% des nach der Reaktionsgleichung zu erwartenden Wasserstoffs.

Das Reaktionsprodukt, eine klare grüne Lösung, wurde der Destillation unterworfen:

Sdp. 62—65°/760	25 g	SZ 52,8	VZ 383,8
Sdp. 30°/150	2338 g	EZ 331,0	HZ 102,5
Sdp. 40°/60—20	225 g	SZ 42,7	VZ 46,2
Rückstand	715 g	krist. Nickelsalz	

mit Methanol

Gesamtsre. ber. auf Acrylsre. aus VZ g	Acrylester ber. aus HZ g	Acrylester ber. aus EZ g	Zus. d. Reaktionsprod.: % Acryl-ester	Acryl-säure	Prop.-säure	Prop.-sre.ester	Ausbeute aus VZ a. verbr. $Ni(CO)_4$ ber. % d. Theorie
139,6[1])	164	156	84,7	3,3	12,0	—	97,3
138,2[1])	148	[3])	76,7	—	—	23,3	92,2
134,5[1])	179	[3])	95,4	—	—	4,6	82,3
90,8[2])	79	[4])	69,6	16,7	13,7	—	74,6
60,2[2])	27,5	[4])	32,3	—	—	67,7	71,0

nach Abzug der HCl, vermutlich liegt ein Teil als $CH_2{=}CHCl$ oder $CH_3{-}CH_2Cl$ oder β-Chlorpropionsäure vor.

[4]) Bestimmung aus Esterzahl ungenau, da Bildung von Essigester eingetreten war.

(Bearbeitet mit *C. Schuster und R. Keller*)

SZ	EZ	HZ	Acrylsäure ber. aus SZ Mol	Acrylester ber. aus EZ Mol	Gesamtacrylsäure ber. aus HZ	Gesamtacrylsäure ber. als Ester
89,0	160,8	58,3	0,3*) entspr. 0,41 Ester	4,15	4,22	4,06
96,3	122,4	51,7	—	0,78	0,81	0,78
136,0	266,4	89,0	—	3,85	3,64	3,85
54,0	398,0	122,0	3,7*) entspr. 5,1 Ester	11,30	9,75	15,9

*) Nach Abzug der zugesetzten Säuremenge.

Der Rückstand ergab nach der Extraktion mit Äther 45 g Öl, SZ 185, VZ 406, EZ 221, aus dem durch Destillation folgende Fraktionen erhalten wurden:

Sdp. 100—120°/1—2	6 g	SZ 133,0	EZ 330	VZ 463
Sdp. 120—180°/1—2	18 g	SZ 251,0	EZ 298	VZ 549
Rückstand	15 g	Harz		

Aus den Verseifungszahlen errechneten sich nach Abzug der im Überschuß angewandten Salzsäure 1052 g Acrylsäure (Gesamtausbeute), aus der Hydrierzahl (102,5) 872 g Acrylsäure = 1065 g Acrylsäuremethylester. 160 g Acrylsäure lagen demnach als Propionsäure bzw. deren Methylester vor, entstanden durch Hydrierung von Acrylsäure bzw. Acrylester. Aus den Esterzahlen berechnen sich 1018 g Acrylsäure, so daß etwa 34 g als freie Acryl- bzw. Propionsäure vorhanden waren. Die Ausbeute betrug demnach:

1065 g = 85,3% Acrylsäuremethylester
154 g = 12,3% Propionsäuremethylester
35 g = 2,4% Propionsäure

Die obenstehenden Tab. I und II enthalten eine Reihe von Versuchen, die unter den gleichen oder ähnlichen Versuchsbedingungen ausgeführt wurden und eine Auswahl aus umfangreichen Versuchsserien darstellen.

Die Aufarbeitung der Rohlösung erfolgte durch Wasserdampfdestillation über eine Füllkörpersäule. Zur Verhinderung der Polymerisation wurde dem Reaktionsprodukt etwas Methylenblau zugesetzt. Gewöhnlicher oder überhitzter Wasserdampf wurde in den Destillationskolben eingeblasen, während in etwa $^2/_3$ der Höhe der Füllkörpersäule die stabilisierte Rohlösung über die Füllkörper zufloß. Acrylester und überschüssiger Alkohol wurden auf diese Weise von der Nickelchloridlösung getrennt. Das mit Wasserdampf abdestillierende Alkohol-Acrylester-Gemisch wurde in gasförmigem Zustand einer zweiten mit warmem Wasser berieselten Destillationskolonne zwecks Trennung des Alkohols vom Acrylester zugeführt. Am Kopf dieser „Waschkolonne" wurde Acrylester in Form seines Azeotrops mit Wasser erhalten.

Zusammensetzung des Azeotrops bei 76°: 43,2% Acrylester und 56,8% Wasser
» » » » 81°: 88,0% Acrylester und 12,0% Wasser

Bei der Kondensation der Azeotrope entstanden 2 Schichten. Die untere wäßrige Schicht enthielt noch etwas Acrylester gelöst (Löslichkeit des Esters in Wasser bei 20° ~ 2%), während die obere Acrylesterschicht geringe Mengen Wasser gelöst enthielt, die durch Ausfrieren entfernt wurden.

Untersuchungen über den Verbleib des Wasserstoffs bei der stöchiometrischen Acrylester-Synthese

Der nach der Gleichung

$$4\,HC{\equiv}CH + 4\,ROH + Ni(CO)_4 + 2\,HCl \longrightarrow 4\,CH_2{=}CH{-}COOR + NiCl_2 + H_2$$

zu erwartende Wasserstoff trat niemals in freiem Zustand auf. Zur Klärung dieser Beobachtung wurden Versuche in der beschriebenen Weise mit exakter Stoffbilanz und genauer Analyse aller auftretenden Reaktionsprodukte durchgeführt, wobei die Abgase in einem Gasometer über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen, gemessen und analysiert wurden.

In einem ersten Versuch wurde Äthylalkohol, Acryläthylester und nur ein Teil (etwa 30%) der Salzsäure vorgelegt und der Rest der Salzsäure zusammen mit dem Nickelcarbonyl zutropfen gelassen.

Bei dem zweiten Versuch legte man Alkohol, Acrylester und die gesamte Salzsäure vor und ließ nur das Nickelcarbonyl zulaufen.

Bei vollkommenem Verbrauch des nach der Reaktionsgleichung entstehenden Wasserstoffs zur Hydrierung primär entstandenen Acrylesters müßten 25% dieses Esters hydriert sein.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse, insbesondere der Säure-, Verseifungs-, Ester- und Hydrierzahlen ergab jedoch, daß im Versuch I 12,8%, im Versuch II 16,1% des Acrylesters hydriert vorlagen, daß also nur etwa die Hälfte bis zwei Drittel des Wasserstoffs zur Hydrierung verbraucht wurden. In stark saurem Medium (Versuch II) war also die Hydrierung begünstigt.

Über den Verbleib der restlichen Hälfte bzw. des restlichen Drittels des Wasserstoffs boten die obigen Versuche zunächst keinen Anhaltspunkt. Nun fanden wir bei der Aufarbeitung größerer Versuchsansätze, die, wie weiter unten beschrieben, kontinuierlich in stöchiometrischer

Arbeitsweise durchgeführt wurden, stets einen Anteil höhersiedender Bestandteile, aus denen sich Allylessigsäure-ester isolieren ließ. Seine Bildung kann durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Alkohol an Vinylacetylen bzw. durch Vinylierung von Acrylester und nachfolgende Hydrierung gedeutet werden.

Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus dem kontinuierlichen Versuch ergab der destillierte Ester eine Polymerisationsausbeute von 97,6%. Die höhersiedenden Anteile betrugen 19,7%. Die fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes lieferte 50% einer in der Hauptsache zwischen 141 und 145°/760 siedenden Fraktion. Ihre Analyse vor und nach Verseifung ergab:

Vor Verseifung:

$C_7H_{12}O_2$	Ber.	C 65,59	H 9,44	O 24,97	SZ 198
	Gef.	» 65,89	» 9,25	» 24,9	» 212

Nach Verseifung:

$C_5H_8O_2$	Ber.	C 59,98	H 8,05	O 31,96	HZ 200	Molg. 100
	Gef.	» 59,82	» 8,12	» 31,8	» 205	» 105

Die Hydrierung dieser Fraktion mit Palladium-Calciumcarbonat in der Schüttelente führte zu Valeriansäureäthylester.

$C_7H_{14}O_2$	Ber.	C 64,58	H 10,84	O 24,58	EZ 431	Molg. 130	OC_2H_5 34,6
	Gef.	» 65,07	» 10,64	» 24,05	» 435	» 134	» 34,3

Die Konstitution des isolierten Allylessigsäure-äthylesters ist noch nicht eindeutig geklärt. Wahrscheinlich handelt es sich um β-Vinylpropionsäureester, da der Siedepunkt mit dem in der Literatur angegebenen Siedepunkt des Allylessigsäure-äthylesters (Sdp. 142,5°) gut übereinstimmt. Der abgetrennte Allylessigsäure-äthylester stellt nur einen Teil der höhersiedenden Fraktion dar. Seine Entstehung erfordert eine Mehraufnahme von Acetylen, die tatsächlich auch festgestellt wurde.

Eine höhersiedende Fraktion des Reaktionsproduktes (etwa 11%, Sdp. 85—90°/22) wurde nochmals aufdestilliert, ihr Hauptanteil (Sdp. 190—193°) ergab bei der Analyse:

$C_9H_{14}O_2$	Ber.	C 70,10	H 9,15	O 20,75	VZ 364,0	HZ 260
	Gef.	» 70,73	» 9,05	» 19,9	» 340,5	» 286

Bei diesem höhersiedenden Ester handelt es sich um den Tetrahydrobenzoesäure-äthylester (siehe S. 9). Die Unterlagen für den Konstitutionsbeweis sind in den Nachkriegswirren verlorengegangen.

Beide Ester benötigen zu ihrer Bildung 1 Mol Wasserstoff. Rechnet man diese beiden Verbindungen auf Acrylester um, so ergeben sich etwa 7,5% aus Allylessigsäureester und 6,2% aus Tetrahydrobenzoesäure-äthylester.

Insgesamt wurden demnach in den höhersiedenden Anteilen 6,2+7,5% = 13,7% hydriert (ber. als Acrylester). Zusammen mit

der Menge des direkt hydrierten Acrylesters (Versuch 1) 12,8% und (Versuch 2) 16,1% ergeben sich 26,5 bzw. 29,8% gegenüber 25% d. Th. Der Verbleib des Wasserstoffs würde in dieser überschlägigen Betrachtungsweise seine Erklärung finden.

Andere zunächst vermutete Nebenprodukte, wie Methan, Formaldehyd oder Methanol, die über den Verbleib des Wasserstoffs hätten Aufschluß geben können, konnten trotz sorgfältigsten Suchens auch bei Anwendung großer Mengen an Reaktionsprodukten nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden.

b) Kontinuierliche Arbeitsweise mit Alkoholen

(Bearbeitet von *C. Schuster, R. Keller, H. Kröper* und *Th. Klein*)

Die Apparatur für die kontinuierliche Arbeitsweise nach dem stöchiometrischen Verfahren ist in der Abbildung dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus den zwei doppelwandigen Reaktionstürmen I und II. Durch Beheizung des Mantels der Reaktionstürme mit erwärmtem Wasser kann die Reaktionstemperatur genau eingestellt werden. Im Turm I findet die Hauptreaktion statt, während in Turm II die Umsetzung durch Nachbehandlung des Reaktionsproduktes aus I vollständig zu Ende geführt wird. Turm I ist mit einem Doppelkühler verbunden, in dem die Reaktionswärme abgeführt wird. Infolge des Temperaturunterschiedes zirkuliert die Flüssigkeit zwischen Reaktionsturm I und Kühler. Der Übertritt des Reaktionsproduktes von Turm I nach Turm II wird durch einen Hahn reguliert, wobei die Flüssigkeit am oberen Ende von Turm I entnommen und dem Fuße von Turm II zugeführt wird. Es besteht so die Möglichkeit, die Verweilzeit in Turm I beliebig zu variieren. Alkohol, Salzsäure und Nickelcarbonyl werden aus Vorratsgefäßen unter eigenem Druck dem unteren Ende von Turm I kontinuierlich zugeführt. Gleichzeitig wird durch

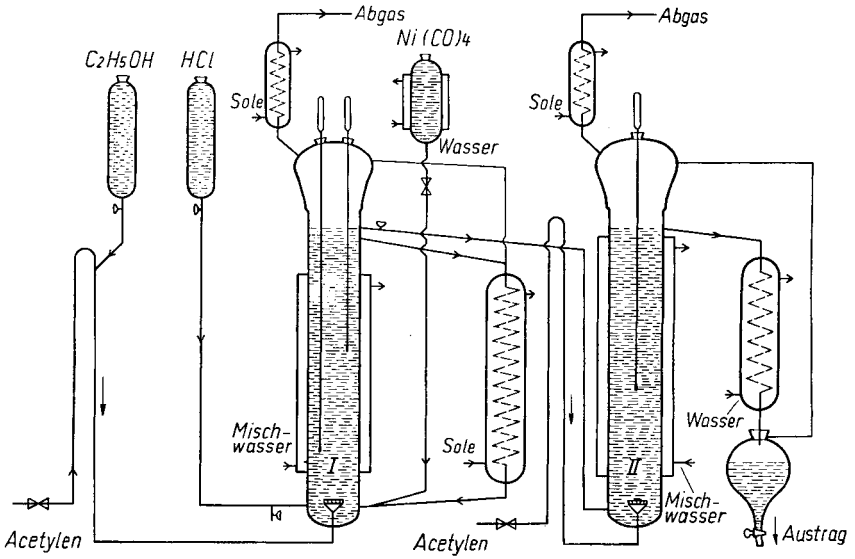


Fig. 1

Gasuhr und Drossel gemessenes Acetylen über einen Syphon in das untere Ende von Turm I mit geringem Überdruck eingeleitet und durch eine Glasfritte verteilt. Die Zirkulation der Reaktionsflüssigkeit und die feine Verteilung des Acetylens ermöglichen eine intensive Durchmischung der Reaktionskomponenten. Das nicht in Reaktion getretene Acetylen entweicht über einen Kühler sowie über eine Tiefkühl-Vorlage und wird durch eine Gasuhr gemessen. In gleicher Weise wird Acetylen getrennt dem zweiten Reaktionsturm zu- und aus ihm abgeführt.

Zur Ausführung der Reaktion füllt man Turm I mit einem Gemisch von z. B. Äthylalkohol und Salzsäure (D 1,19) und läßt Nickelcarbonyl unter gleichzeitigem Einleiten von Acetylen einfließen. Wie bei den Versuchen im Rührkolben trübt sich auch hier das Reaktionsprodukt zuerst unter Braunfärbung, geht jedoch nach kurzer Zeit in eine klare grüne Lösung über. Der Verbindungshahn zwischen Turm I und II bleibt zunächst geschlossen, so daß in Turm I der Inhalt zirkuliert (Standperiode). Nach 1—2 Stunden läßt man das Reaktionsprodukt, das etwa 30% Acrylester enthalten soll, durch Öffnen des Verbindungshahnes langsam nach Turm II in dem Maße abfließen, als Alkohol, Salzsäure, Nickelcarbonyl und Acetylen dem Turm I zugeführt werden.

Die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen sind in Tab. III und IV zusammengestellt. Daraus läßt sich folgendes entnehmen:

Die erhaltenen Reinfraktionen des Acrylesters zeigten eine Differenz zwischen der Polymerisationsausbeute und dem aus Ester- und Hydrierzahl festgestellten Estergehalt (s. Tab. I). Daraus war zu entnehmen, daß entweder der Acrylsäureester nicht vollständig polymerisiert oder noch ein anderer nicht polymerisierfähiger ungesättigter Ester in der Fraktion vorhanden war. Die zu Beginn der Destillation übergehenden Esterfraktionen ergaben Polymerisate mit höheren k-Werten[15]) als die etwas höher siedenden Esterfraktionen (Tab. IV, 1/2). Letztere enthielten augenscheinlich polymerisationsverzögernd wirkende Substanzen. Durch schärfere Destillation konnten Fraktionen erhalten werden, die eine bessere Übereinstimmung hinsichtlich Polymerisationsausbeute, EZ und HZ bei hohen k-Werten (vgl. Tab. IV, 3/4) zeigten.

Wie bereits auf Seite 21 beschrieben, enthielten die höhersiedenden Anteile (15—20% der Reaktionsprodukte) beträchtliche Mengen Allylessigsäure-äthylester. Hierdurch verliert die in den Tab. berechnete Ausbeute an Acrylsäure-äthylester etwas an Sicherheit, da die gefundene EZ beide Ester umfaßt.

Der Siedepunkt des Allylessigsäure-äthylesters liegt ungefähr 40° höher als der des Acrylsäure-äthylesters. Ein Teil dieses Esters wird bei der Aufarbeitung der Rohlösung über die Wasserdampfkolonnen- und Waschkolonnen-Destillation mit der Waschflüssigkeit abgetrennt. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Analysenwerten, wie sie in Tab. IV, 15—17 zusammengestellt sind, kann durch die Anwesenheit des Allylessigsäure-esters erklärt werden. Aus den Berechnungen geht hervor, daß mindestens ein Teil dieses Esters mit dem Acrylester copolymerisiert.

Analyse der Reaktionsprodukte. (Bearb. von *F. W. Kerckow*)

Zwecks rascher Orientierung über den Reaktionsverlauf der Acrylester-Synthese wurden in den Umsetzungsprodukten ohne vorherige Aufarbeitung freie Acrylsäure, Ester- und Nickelgehalt bestimmt.

In der potentiometrischen Titration des Reaktionsproduktes mit Lauge tritt bei Neutralisation der Salzsäure ein erster, bei Neutralisation der Acrylsäure (oder

[15]) k-Wert = Eigenviskosität von Polymerisaten, vgl. H. Fikentscher, Cellulosechemie **13**, 58 (1932).

Tab. III: Kontinuierliche stöchiometrische Umsetzung v. Acetylen mit Nickelcarbonyl u. Äthylalkohol

Vers.-Nr.	Reaktionsdauer Std.	Temp.	C_2H_2 / N_2	Nickelcarbonyl cm³	Nickelcarbonyl Mol	Acetylenaufnahme Ltr.	Acetylenaufnahme ber. auf Mol $Ni(CO)_4$	Gew.	Austrag Säure Mol	Austrag Estergehalt Mol	Austrag Estergehalt %	Ausbeute Säure Mol i. Ans.	Ausbeute Säure geb.	Ausbeute Säure % des CO	Ausbeute Ester Mol geb.	% des CO
1	12½	40	—	1140	8,72	864	785	9600	18,2	30,2	31,5	14,0	4,2	12,05	29,2	83,7
2	13	40	—	1475	11,25	1215	1012	10503	18,9	36,4	34,6	18,0	0,9	2,00	35,4	78,7
3	14¼	40	—	1183	9,05	880	815	10260	18,3	31,6	30,9	17,2	0,6	9,89	30,6	84,0
4	15	40	3:2	1595	12,20	1328	1090	15392	27,75	45,2	29,4	25,8	1,95	4,0	44,2	90,6

Das zur Anwendung gelangte Alkohol-Salzsäure-Gemisch war das gleiche wie bei den stöchiometrischen Versuchen.
Da es bei der Reaktion nur auf den Umsatz des Nickelcarbonyls zu Acrylsäure ankommt, wurde die Mengenangabe von Alkohol und Salzsäure in der Tabelle unterlassen.

Tab. IV: Aufarbeitung der Versuche von Tab. III durch fraktionierte Destillation

Vers.-Nr.	Fraktion = Sdp. °	g	SZ	VZ	EZ	HZ	Mol Ester nach EZ	Molgew. aus EZ	% Ester, wenn Acrylester	Mol H_2	% Ester 1 Mol H_2 a. 1 Mol Ester	Polymerisat. Ausb. %	Polymerisat. k-Wert i. Acet.	Analyse C	Analyse H	Analyse O
1	a) 75— 98	1390	0	393	393	147	9,75	—	70,1	10,12	73,4	—	—	—	—	—
	b) 98—100	407	0	529	529	192	3,84	106,0	94,2	3,91	96,1	86	71	61,22	8,39	30,2*)
	c) 101—103	575	0	527	517	189	5,14	106,5	94,0	5,42	94,6	86	66	61,15	8,41	30,5
2	a) 80— 98	437	0	482	482	171	3,75	—	85,7	3,73	85,5	—	—	—	—	—
	b) 99—100	530	0	519	519	180	4,91	108,0	92,6	4,77	90,0	88	71	61,67	8,33	29,6
	c) 100—102	1150	0	522	522	185	10,80	107,5	94,0	10,64	92,6	86	62	62,26	9,24	28,2
3	a) 94— 96	1249	0	527	527	191	11,70	106,3	93,8	11,90	95,5	90	80	62,25	8,25	29,6
	b) 100—114	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	a) 83— 96	269	0,8	401	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	b) 96—100	1106	0,8	533	532	180	10,50	105,3	95,2	9,95	90,0	—	—	61,43	8,05	19,7
	c) 100	325	1,0	560	559	187	2,23	100,3	99,5	3,03	93,2	94	76	60,22	8,32	31,6
													Ber. $C_5H_8O_2$	60,00	8,00	32,0

*) Das aus der EZ errechnete Molekulargewicht dieser Fraktion liegt zwischen dem Molekulargewicht des Acrylsäureesters (100) und dem des Allylessigsäureäthylesters (120).
Für ein Gemisch von 78,6% Acrylester und 21,4% Allylessigsäureester errechnet sich folgende Zusammensetzung:
C 61,15 H 8,35 O 30,50

Propionsäure) ein zweiter Potentialsprung auf. Bei weiterer Zugabe von Lauge ist ein dritter Potentialsprung festzustellen (sobald etwa 75% des $NiCl_2$ umgesetzt sind), der jedoch für das Analysenverfahren nicht zu verwerten ist.

Durch einfache Titration des Reaktionsproduktes mit Lauge gegen Phenolphthalein lassen sich die freien Säuren nicht bestimmen. Der Titrationsendpunkt wird erst erreicht, wenn nach der Neutralisation der beiden Säuren das $NiCl_2$ zu etwa 87% umgesetzt ist.

Daneben wird das gesamte Chlor-Ion durch potentiometrische Titration mit $AgNO_3$ bestimmt. Es werden also erfaßt:

1. freie Salzsäure (erster Potentialsprung),
2. freie Acrylsäure (zweiter Potentialsprung)
3. gesamtes Chlor-Ion (mit $AgNO_3$)
4. gesamter Verseifungswert (Kochen mit alkoholischer Kalilauge).

c) Umsetzungen von Acetylen mit anderen Hydroxylverbindungen

In der gleichen Weise wurden noch eine Reihe weiterer Hydroxylverbindungen mit Acetylen und Nickelcarbonyl in Gegenwart von Eisessig im stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt. Dabei ist es uns durch den Verlust unserer Unterlagen infolge der Nachkriegsverhältnisse leider nicht immer möglich, die genauen Daten der Reaktionsprodukte (Siedepunkte, Schmelzpunkte) anzugeben.

Soweit das experimentelle Material noch vorliegt, ist es in Tab. V zusammengefaßt.

Tab. V: Carbonylierung in Eisessig mit Nickelcarbonyl

Acetylenverbindung	Hydroxylverbindung	Temp. in °	Produkt
Hexylmethylacetylen	H_2O	50-60	32,5% α-Hexyl-β-methylacrylsäure + α-Methyl-β-hexyl-acrylsäure Sdp. 150—153°/15
Acetylen	α-Dekalol	39-41	Acrylsäure-α-dekalylester Sdp. 135—138°/14 polymerisiert leicht
Butinol	H_2O	40-65	2-Oxybuten-3-carbonsäure Sdp. 113—115°/1-2
Acetylen + N_2 (1:1) 12 atü	Phenol	25-30	Acrylsäurephenylester Sdp. 50—60°/1,5
Acetylen+N_2 (1:1) 12 atü	Glykol	70-75	Äthylenglykoldiacrylsäureester Sdp. 66—68°/1—2
Acetylen	Butandiol-1,4	40	Butandiolmonoacrylsäureester Sdp. 80—115°/5—6 Butandioldiacrylsäureester Sdp. 73—86°/0,6
Acetylen	Tetrahydrofurfurylalk.	35-40	Tetrahydrofurfurylacrylsäureester Sdp. 55—70°/1,5

2. Katalytische Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Hydroxylverbindungen

Für die katalytische Arbeitsweise wurden die carbonylbildenden Metalle, deren Verbindungen oder die Metallcarbonyle selbst als Katalysatoren eingesetzt. Die Wirksamkeit der Katalysatoren wurde zunächst in kleinen Schüttelautoklaven in diskontinuierlichen Versuchen ermittelt und dann in kleinen Versuchsöfen ihre Verwendungsmöglichkeit für die kontinuierliche Arbeitsweise untersucht.

a) Versuche im Autoklaven

(Mitbearb. von *G. v. Blank, K. Merkel†, H. Scheller, L. Weschky und K. Wolff*)

In einem Schüttelautoklaven von 250 cm³ Inhalt wurden nach Verdrängung der Luft mit Stickstoff 40 cm³ abs. Äthylalkohol und der zu prüfende Katalysator bei 100° mit einem Kohlenoxyd-Acetylengemisch 1:1 unter 30 atü behandelt. Entsprechend der Druckabnahme im Autoklaven wurde durch Nachpressen der Druck bei 30 atü konstant gehalten. Sobald etwa 100 Atmosphären aufgenommen waren, wurde der Versuch unterbrochen, der Autoklaveninhalt filtriert und der fraktionierten Destillation unterworfen. Acrylsäure bzw. Acrylsäureester wurden durch Ermittlung der Säure- (SZ) und Verseifungs-Zahl (VZ) bestimmt. Aus der Differenz (Esterzahl EZ) berechnet sich der Umsatz, bezogen auf die angewandte Alkoholmenge. Um vergleichbare Zahlen über die Wirksamkeit der Katalysatoren zu erhalten, wurden die Ergebnisse der einzelnen Versuche auf eine 100-stündige Versuchsdauer umgerechnet. Aus den so ermittelten Zahlen ergaben sich wertvolle Anhaltspunkte über die Wirksamkeit der verschiedenen Katalysatoren.

Die in der Tab. VI gegebenen Zahlen für 48 Katalysatoren bzw. Anwendungsformen solcher, besitzen keine sehr große Genauigkeit, genügen aber zur groben Orientierung über Wirksamkeit und Reaktionsgeschwindigkeit.

Keine oder nur sehr geringe Aktivität zeigten folgende Verbindungen: Nickelstearat, Nickeloxalat, bernsteinsaures Nickel, adipinsaures Nickel, Nickelsulfid (aus den Elementen), $Ni(CN)_2 \cdot 4\ H_2O \cdot xNH_3$, Nickelvanadat $\cdot$ 10 H_2O, Nickelwolframat, Kobaltchlorid wasserfrei (Acetalbildung!), Kobaltrhodanid, Nickelrhodanid, Kobaltacetat, Kobaltformiat, Nickelfluorid.

Acrylsäure-n-butylester. (Bearb. von *W. Schweckendiek*)

(Katalysator Triphenylphosphin-nickelbromid)

80 g Butanol, das 1,6 g der Komplexverbindung $[(C_6H_5)_3P]_2NiBr_2 \cdot C_4H_9Br$ (Schmp. 178°) und 0,8 g Butylbromid gelöst enthielt, wurden in einem Schüttelautoklaven aus Edelstahl von 250 cm³ Inhalt bei 170° mit einem Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch 1:1 unter 30 atü behandelt. Nach Eintreten der Reaktion, erkennbar an starkem Druckabfall, wurde durch fortlaufendes Nachpressen des Gasgemisches der Druck auf etwa 30 atü konstant gehalten. Innerhalb von 15 Stunden wurden etwa 150—200 at des Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisches aufgenommen.

Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei ein 50—60-proc. Gemisch von Acrylsäurebutylester mit Butanol anfiel. Aus dem Destillationsrückstand kristallisierte der Katalysator aus, der nach Abtrennung erneut verwendet wurde. Die Isolierung und Untersuchung der höhersiedenden Anteile erfolgte aus größeren Mengen des

Tab. VI

Katalysator	Umsatz ber. auf 100 Stdn. %	Vers.-Temp. °
$NiCl_2$ auf 250° erhitzt	3,3	180
$NiCl_2$ auf 400° erhitzt	10,0	180
$NiBr_2$ auf 180° erhitzt	36,0	180
NiJ_2 mit Hydrochinon	105,0	150
NiJ_2 mit N,β-Naphthylpyrrolidin	110,0	150
NiJ_2 mit Methylenblau	100,0	150
NiJ_2 ohne Polymerisationsverhinderer	168,0	150
$NiBr_2$ mit 10% $HgBr_2$ auf Bimsstein	53,0	150
$NiBr_2$ mit 30% $HgBr_2$ » »	44,0	150
$NiBr_2$ mit 10% $AlBr_3$ » »	11,6	150
$NiBr_2$ mit 30% $AlBr_3$ » »	53,0	150
$NiCl_2$ + 20% C_2H_5J	38,0	150
$NiCl_2$ + 50% CH_3J	33,0	150
$NiBr_2$ + 50% CH_3J	41,0	150
$NiBr_2$ + 5% CH_3J	92,0	150
$NiBr_2$ + 5% C_2H_5J	50,0	150
$NiBr_2$ + 50% NiJ_2	88,0	150
$NiBr_2$ + 25% NiJ_2	24,5	150
$NiBr_2$ + 10% NiJ_2	13,4	150
Co + 2,5% Cr_2O_3	6,7	150
Co + 2,5% Cr_2O_3, Alkohol + 2% Eisessig	40,0	150
Co + 2,5% Cr_2O_3, Alkohol + 4% Eisessig	60,0	150
CoJ_2	8,2	150
Ni + 2,5% Cr_2O_3, Alkohol + 2% Eisessig	37,0	150
Ni + 2,5% Cr_2O_3, Alkohol + 4% Eisessig	40,0	150
Ni, Alkohol + 2% Eisessig	9,6	150
$K_2Ni(CN)_4$	44,0	180
$CoCl_2$	7,0	180
NiS	68,0	150
$Ni(SCN)_2$	2,1	180
$NiBr_2$ + 10% BiOJ, 10% auf Bimsstein	22,7	150
$NiBr_2$ mit 30% $MgBr_2$ » »	11,3	150
$NiBr_2$ mit 30% $ZnBr_2$ » »	3,0	150
$NiBr_2$ mit 30% $PbBr_2$ » »	10,6	150
$NiBr_2$ mit 10% PBr_3 » »	4,2	150
$NiBr_2$ mit 20% $BiBr_3$ » »	37,5	150
$NiBr_2$ mit 100% $BiBr_3$ » »	41,5	150
$NiBr_2$ mit 10% $CuBr_2$ » »	5,8	150
$NiBr_2$ mit 10% $CdBr_2$ » »	50,0	150
$NiBr_2$ mit 30% $CdBr_2$ » »	29,5	150
$Ni(CN)_2$	30,0	180
Nickelferrocyanid	2,0	150
Nickelferricyanid	6,0	150
Nickelamalgam 8,8% Ni	35,5	180
Nickelamalgam 8,8% Ni	36,0	170
$NiBr_2$ bei 130° getrocknet	14,1	180
γ-NiS	17,2	140
γ-NiS + 10% Hydrochinon	34,0	180

Tab. VII: Kontinuierliche

Katalysator	Zulaufmenge n-Butanol cm³/h	Temp. in °	C_2H_2 + CO 1:1 Druck atü
10% $NiBr_2$ auf 3 mm geformtem Kieselgel	200	150	30
10% $NiBr_2$ auf Bimsstein + 2% Butylbromid	200 + 0,2 g $HgCl_2$	150	30
10% $NiBr_2$ auf Bimsstein	200 + 0,8 g $HgCl_2$	150	30

nach der kontinuierlichen Arbeitsweise gewonnenen Reaktionsproduktes (siehe dort).

Das Butanol-Ester-Gemisch wurde durch Auswaschen mit Wasser vom Butanol befreit, Sdp. des Acrylsäure-butylesters 144—145°.

b) Kontinuierliche Versuche

(Bearb. von *O. Hecht, K. Merkel †, K. Wolff* und *L. Weschky*)

Im Hinblick auf eine spätere technische Ausgestaltung wurden laboratoriumsmäßig die verschiedenen Ausführungsmöglichkeiten des Verfahrens erprobt.

α) „Rieselverfahren" mit festangeordneten Katalysatoren

Die Versuchsanordnung bestand aus einem V_2A-Hochdruckrohr von 5 m Länge und einem Innendurchmesser von 30 mm, das bis auf etwa 350° geheizt werden konnte und etwa 350 cm³ Katalysator enthielt. Am oberen Ende des Rohres wurde Alkohol mittels einer Preßpumpe gleichzeitig mit dem Acetylen-Kohlenoxydgemisch 1:1 unter 30 atü Druck dem Ofen zugeführt. Die Flüssigkeit rieselte dabei in inniger Berührung mit dem Gasgemisch über den Katalysator und sammelte sich am unteren Ende in einem Flüssigkeitsabscheider. Das unter Druck stehende Reaktionsgemisch wurde über einen Kühler in ein Vorratsgefäß entspannt, das Gasgemisch entwich über eine Meßdrossel (Abgas).

Bei allen Versuchen, einen festangeordneten Katalysator zu verwenden, zeigte es sich, daß die Lebensdauer der verwendeten Katalysatoren äußerst kurz war, da der Katalysator, z. B. $NiBr_2$, teils vom Träger abgelöst, teils in Nickelcarbonyl übergeführt wurde. Ein Zusatz von Acrylsäureester verminderte die Löslichkeit der Nickelverbindungen ($NiBr_2$) nur wenig. Erst bei 90% Estergehalt wird $NiBr_2$ praktisch unlöslich.

β) „Rieselverfahren" mit gelösten Katalysatoren

Im Prinzip wurde die gleiche Arbeitsweise angewandt wie oben. Der Katalysator ($NiBr_2$) und Zusatzsalze wurden jedoch in Äthanol, Butanol usw. gelöst und die Lösung über gekörnten Bimsstein oder sonstiges Füllkörpermaterial herabrieseln gelassen, während das Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch in gleichem oder entgegengesetztem Sinne geführt wurde.

γ) „Sumpfverfahren" mit gelösten Katalysatoren

Bei dieser Anordnung wurde das Reaktionsrohr zunächst mit Alkohol, welcher den Katalysator gelöst enthielt, gefüllt und das Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch hindurchgeleitet. Nachdem sich 30—50% des Alkohols in Acrylester

katalytische Arbeitsweise

Abgas-Entspannung l/h	Versuchsdauer Std.	Estergeh. Durchschn. %	Estergehalt Spitzenw. %	Bemerkungen
10	20	50	71 nach 8 Stdn.	
10	33	28,8	57 nach 22 Stdn.	5 g Nickelcarbonyl
1	42	30,0	49,3 nach 15 Stdn.	viel $Ni(CO)_4$

umgesetzt hatten, wurde kontinuierlich am unteren Turmende Alkohol mit gelöstem Katalysator zugeführt und eine entsprechende Menge des Reaktionsproduktes (Acrylester mit nicht umgesetztem Alkohol) am oberen Ende des Reaktionsrohres über einen Kühler in einen Abscheider abgezogen.

Auch bei diesem Verfahren trat Bildung von Nickelcarbonyl ein. Gleichzeitig wurde ein Teil des Nickelbromids unter der Einwirkung des Alkohols in basisches Nickelbromid oder Nickelhydroxyd und Alkylbromid verwandelt. Durch Zusatz von 1—2% Bromalkyl konnte die Verarmung an Halogen und die Bildung basischer Salze weitgehend zurückgedrängt werden.

Aus einer sehr großen Anzahl von Versuchen werden in der vorstehenden Tab. VII einige Beispiele wiedergegeben.

δ) Sumpfverfahren unter Verwendung von Triphenylphosphin-nickelbromid-Katalysatoren. (Bearb. von *W. Schweckendiek*)

Acrylsäure-n-butylester. Ein mit Dampf beheiztes senkrechtes V_2A-Hochdruckrohr (Inhalt 7 l, Durchmesser 35 mm) wurde mit einer Lösung von 1,5% $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiBr_2 \cdot C_4H_9Br$ (Schmp. 178°) und 1% Butylbromid in Butanol gefüllt. Nach Aufheizen auf 175° wurden bei einem Gesamtdruck von 30 atü stündlich 100 l Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch 1:1 und 300 cm³ der obigen Lösung am unteren Ende des Rohres zugepreßt, während am oberen Ende des Reaktionsrohres laufend ein 54-proc. Acrylsäurebutylester-Butanol-Gemisch entnommen wurde.

Aus dem Reaktionsprodukt wurde Acrylester und nicht in Reaktion getretenes Butanol i. V. abdestilliert. Der Katalysator fiel aus den höhersiedenden Anteilen des Destillations-Rückstandes kristallin aus und wurde nach Abtrennen auf einer Nutsche erneut dem Reaktionsprozeß zugeführt.

Auf diese Weise konnten im Laufe von 37 Tagen 250 kg Butanol-Lösung unter dauernder Rückgewinnung und Wiederverwendung des Katalysators umgesetzt werden. Von den höhersiedenden Anteilen (5% bezogen auf das 53% Acrylester enthaltende Reaktionsprodukt) waren etwa 60% destillierbar. Der Rest, ein zähflüssiges alkohollösliches Harz, bestand wohl zum größten Teil aus polymeren Acrylestern. Bei der Fraktionierung konnten folgende Stoffe isoliert werden:

Allylessigsäurebutylester

Fraktion 1 Sdp. 72—73°/8 (etwa 15%)

$(C_9H_{16}O_2)$ Ber. C 69,19 H 10,32 O 20,48
Gef. » 68,97, 69,10 » 10,34, 10,18 » 20,40, 20,50

Molgew. 157 (ber. 156); HZ 134, 125 (ber. 129)

Valeriansäurebutylester

Fraktion 2 Sdp. 84—85°/8

($C_9H_{18}O_2$)	Ber.	C 68,31	H 11,47	O 20,22
	Gef.	» 68,59	» 11,36	» 19,70

Molgew. 160 (ber. 158); VZ 355 (ber. 354,4)

Butoxy-propionsäurebutylester

Fraktion 3 Sdp. 90—91°/1; Sdp. 116—118°/8 (etwa 20%)

($C_{11}H_{22}O_3$)	Ber.	C 65,31	H 10,96	O 23,73
	Gef.	» 66,07	» 10,60	» 23,60

Molgew. 200, 194, 210 (ber. 202,3)

Die Butoxypropionsäure wurde über das Silbersalz isoliert und identifiziert. Nach Verseifung mit überschüssiger Lauge, Verjagen des Alkohols und Neutralisation des Laugenüberschusses mit Salpetersäure wurde mittels Silbernitrat das Silbersalz gefällt.

$C_7H_{13}O_3Ag$ (253,05)	Ber.	Ag 42,63	OC_4H_9 28,9
	Gef.	» 34,2	» 25,2

Fumarsäurebutylester

Fraktion 4 Sdp. 122—123°/1 (etwa 10%)

($C_{12}H_{20}O_4$)	Ber.	C 63,13	H 8,83	O 28,04
	Gef.	» 63,76	» 8,92	» 27,40

Molgew. 232 (ber. 228); HZ 100 (ber. 111)

Durch Verseifen wurde mittels alkoholischer Kalilauge Fumarsäure isoliert und durch Schmp. und Mischschmp. identifiziert (Schmp. 286° u. Zers.).

Tetrahydrophthalsäurebutylester

Fraktion 5 Sdp. 163—165°/1 (etwa 10%)

($C_{16}H_{26}O_4$)	Ber.	C 68,05	H 9,28	O 22,67
	Gef.	» 67,73	» 8,92	» 23,40

Molgew. 281 (ber. 282,4); VZ 388 (ber. 397); HZ 61 (ber. 71)

3. Versuche mit Eisencarbonyl (Bearb. von *R. Keller*)

Acrylsäure-äthylester. In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden zu einer Lösung von 50 g Acrylsäure-äthylester, 100 g Salzsäure und 0,5 g Hydrochinon in 700 g Alkohol im Laufe von 7 Stunden unter gleichzeitigem Einleiten von Acetylen 98 g Eisenpentacarbonyl bei 60—65° zugetropft. Das Reaktionsprodukt (885 g) zeigte folgende Analysendaten:

SZ 73 entspr. 1,15 Mol Acrylsäure,
VZ 150
EZ 77 entspr. 1,20 Mol Acrylsäureester.

Da 50 g Ester ($^1/_2$ Mol) vorgelegt waren, waren 0,70 Mol Acrylsäure-ester entstanden (28% d. Th.).

Acrylsäure-butylester. 715 g n-Butanol, 100 g Salzsäure (D = 1,19), 64 g Acrylsäure-butylester ($^1/_2$ Mol), 0,5 g Hydrochinon und 98 g Eisenpentacarbonyl wurden bei 8-stündiger Reaktionsdauer und 80—95° in der gleichen Weise wie beim vorhergehenden Versuch zur Reaktion gebracht. Nach $1^1/_2$ Stunden wurden 5 g Quecksilberjodid zugesetzt. Eine gesteigerte Acetylenaufnahme konnte jedoch nicht festgestellt werden. Das Reaktionsprodukt (877 g) zeigte folgende Daten:

SZ 54, VZ 135, EZ 81 = 1,26 Mol Ester.
Es waren 0,76 Mol Acrylsäureester = 30% d. Th. entstanden.

II. Acrylsäurethioester

(Bearb. von *K. Merkel†*)

Acrylsäure-thiododecylester. Zu einer Lösung von 300 g Dodecylmercaptan in 200 cm³ Toluol und 46 g Eisessig, sowie 2 g Naphthylpyrrolidin wurden in üblicher Weise bei 40—45° unter Zutropfen von 55 g $Ni(CO)_4$ während einer Dauer von $3^1/_2$ Stunden 36,3 l Acetylen eingeleitet. Während der Reaktion fiel das Nickel teils in Form von Nickelacetat, teils als Mercaptid aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, der Filterrückstand mit Toluol nachgewaschen und das Filtrat mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. In der wäßrigen Lösung befand sich etwas Acrylsäure (Entfärbung von $KMnO_4$-Lösung).

Die Toluollösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet, vom Toluol befreit und der Rückstand i. V. destilliert.

1. Fraktion Sdp. 151—159°/7 25 g
2. » Sdp. 159—172°/7 150 g

Fraktion 2 wurde nochmals destilliert:

Fraktion 1a Sdp. 113—121°/0,3 58 g
» 2a Sdp. 121—133°/0,4 38 g

$C_{15}H_{28}OS$ (256,4)	Ber.	C 70,27	H 11,01	S 12,48
(Fr. 1a)	Gef.	» 70,50	» 11,25	» 11,70
(Fr. 2a)	Gef.	» 70,00	» 10,67	» 12,50

Unter den gleichen Arbeitsbedingungen wurden noch folgende Versuche durchgeführt (Tab. VIII).

Tab. VIII:

Acetylen Ltr.	S-Verbindung	$Ni(CO)_4$ g	Eisessig g	Toluol g	Hydrochinon g	Produkt
31	Benzylmercaptan 159 g	40	50	600	2	Acrylsäurethiobenzylester (77%) Sdp. 94—103°/0,8
25	Thioglykolsäure 150 g	43	50	600	2	S-Acryl-thioglykolsäure Sdp. 100—120°/0,6
122	Thiokresol 750 g	220	225	3000	10	Acryl-thiotolylester Sdp. 89—94°/0,6

III. Acrylamide

(Bearb. von *O. Hecht* und *E. Gassenmeier†*)

1. Stöchiometrische Umsetzung von Acetylen mit Aminen und Nickelcarbonyl

N-Äthylacrylamid. In einem geschlossenen Gefäß wurde unter Rühren in eine Mischung von 45 g Äthylamin, 260 g Toluol und 100 g 20-proc. Salzsäure unter einem Druck von etwa 0,1 atü Acetylen eingeleitet und gleichzeitig 43 g Nickelcarbonyl entsprechend der Acetylenaufnahme zugetropft. Die Reaktionstemperatur wurde durch anfängliches Kühlen und schwaches Erwärmen gegen Ende der Reaktion bei 38—45° gehalten. Die Acetylenaufnahme betrug 24 l. Nach dem Erkalten und Abtrennen der wäßrigen Nickelchloridlösung wurde die Lösung des Reaktionsproduktes in Toluol filtriert, getrocknet und destilliert.

Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte eine Fraktion vom Sdp. 105—107°/9 isoliert werden.

C_5H_9ON	Ber.	C 60,6	H 9,1	N 14,13	O 16,14	MG 99	HZ 203,5
	Gef.	» 60,7	» 8,88	» 13,66	» 16,6	» 187	» 72,69

Molgewicht und Hydrierzahl deuten darauf hin, daß ein dimeres Produkt vorliegt. Ausbeute bezogen auf Äthylamin etwa 60%.

Es wurden noch folgende Umsetzungen mit Aminen ausgeführt (Acetylendruck in allen Versuchen 0,1 atü). Genaue Analysen- und physikalische Daten liegen in den meisten Fällen nicht mehr vor.

Tab. IX:

Amin	$Ni(CO)_4$ g	Säure	Lös.-mittel	Temp.	Produkt
n-Butylamin 73 g	43	20-proc. HCl 100 g	Toluol 260 g	35—42°	dimeres n-Butylacrylamid Sdp. 146—150°/1
Anilin 93 g	43	10-proc. H_3PO_4 160 g	Toluol 300 g	38—45°	Acrylanilid Schmp. 101—102°
Pyrrolidin 170 g	86	Eisessig 180 g	Toluol 600 g	40—45°	Acrylpyrrolidid Sdp. 106—108°/10
Harnstoff 140 g	172	Eisessig 120 g	Toluol 600 g	40—45°	polymer
Dicyclohexylamin 92 g	30	Eisessig 30 g	Xylol 400 g	40—45°	Dicyclohexylacrylamid Sdp. 196—206°/15
Acetamid 59 g	43	Eisessig 20 g	Wasser 250 g	40—45°	Sdp. 200—220°/11

n-Butylacrylamid

$C_7H_{13}ON$	Ber.	C 66,1	H 10,30	N 11,0	O 12,6	HZ 158,7	MG 127,2
	Gef.	» 65,8	» 10,05	» 11,3	» 12,5	» 82,0	» 238

Acrylanilid

C_9H_9ON (147,2)	Ber.	C 73,4	H 6,16	N 9,52	O 10,87	HZ 137
	Gef.	» 73,6	» 6,2	» 9,41	» 11,2	» 132

2. Katalytische Umsetzung von Aminen mit Acetylen und Kohlenoxyd

Darstellung von Acrylamiden mit verschiedenen Katalysatoren

Die Lösung des Amins wurde unter Zusatz des Katalysators und einer stabilisierend wirkenden Substanz in einem Autoklaven bei 80—180° mit einem Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch (1:1) unter 30—35 atü behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde vom Katalysator abfiltriert und nach Verjagen des Lösungsmittels Acrylamid durch Vakuumdestillation erhalten. Auffallend war die schlechte Übereinstimmung der gefundenen Hydrierzahlen mit den berechneten Werten bei den Versuchen mit Essigsäure, während ohne Zusatz von Essigsäure die Übereinstimmung wesentlich besser war. Die Ursache dieser Beobachtung läßt sich wie folgt erklären:

Bei Verwendung niederer Carbonsäuren ist es schwierig, aus den Reaktionsprodukten das Acrylamid durch Destillation in reinem Zustand zu gewinnen. Es

bilden sich nämlich hierbei aus nicht umgesetzten Aminsalzen der Carbonsäuren Säureamide, die von den Acrylamiden durch Destillation nicht zu trennen sind. Es ist daher vorteilhaft, entweder anorganische Säuren (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 usw.) oder schwerflüchtige organische Säuren oder Dicarbonsäuren wie Adipinsäure usw. zu verwenden.

N-Äthylacrylamid (Bearb. von *O. Hecht* und *E. Gassenmeier †*). Die Lösung von 45 g Äthylamin in 160 g Benzol und 3 g eines Kieselgelkatalysators, der 5% NiJ_2 enthielt, wurde in einem Druckgefäß mit einem Gasgemisch von Acetylen und Kohlenoxyd (1:1) bis zu einem Gesamtdruck von 28 atü bei 100° behandelt. Im Verlauf von 24 Stunden wurde unter dauerndem Rühren auf 160° aufgeheizt, bis keine Gasaufnahme mehr beobachtet wurde. Die während des Versuchs eintretende Druckverminderung entsprach einer Gasaufnahme von 30—32 l. Nach dem Erkalten wurde filtriert und wiederholt fraktioniert destilliert, wobei eine flüssige Fraktion vom Sdp. 111—115°/11 anfiel.

C_5H_9ON	Ber. C 60,6	H 9,1	N 14,13	O 16,14	MG 99	HZ 203
	Gef. » 60,4	» 9,46	» 14,55	» 16,3	» 184	» 86

Hydrierzahl und Molekulargewicht wiesen auf ein dimeres Produkt hin. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Äthylamin, 48 g = 48,5%.

Acrylsäurediäthylamid. In einem Rührautoklaven von 9 l Inhalt wurden 3000 g Diäthylamin, 600 g Wasser, 100 g Nickelcyanid und 20 g Hydrochinon bei 130° mit einem Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch (1:1) bei einem Anfangsdruck von 25 atü umgesetzt. In 25 Stunden wurden 247 at Gas aufgenommen. Aus dem Reaktionsprodukt wurden bei Normaldruck bis etwa 140° 2165 g Diäthylamin und Wasser erhalten, der Rückstand wurde unter einem Druck von 20 bis 30 mm weiterdestilliert, wobei von 100—135° 1590 g, von 170—210° 235 g Destillat gewonnen wurden.

Aus der ersten Fraktion wurden 1255 g Acrylsäure-diäthylamid (Sdp. 71°/3) erhalten.

$C_7H_{13}ON$ (127,1)	Ber. C 66,1	H 10,32	N 11,1
	Gef. » 66,1	» 10,68	» 11,4

Die von 170—210°/20—30 siedende Fraktion enthielt in der Hauptsache Bernsteinsäure-bis-diäthylamid, Sdp. 186°/18.

Bezogen auf das umgesetzte Diäthylamid betrug die Ausbeute an Acrylsäurediäthylamid 66,5%, an Bernsteinsäure-bis-diäthylamid 12%.

In analoger Weise wurden folgende Versuche durchgeführt:

Amin	Katalysator	Lösungsmittel	Produkt
n-Butylamin 73 g	$K_2Ni(CN)_4$ auf Kieselgel	Benzol 200 g	dimeres n-Butylacrylamid Sdp. 146—148°/1
Anilin 93 g	NiJ_2 auf A-Kohle	Toluol 250 g	Acrylanilid Schmp. 101—102°
Diphenylamin 84 g	NiJ_2 auf Kieselgel	Xylol 300 g	Diphenylacrylamid*) (polymer) Sdp. 190—210°/10

*) Analyse

$C_{15}H_{23}ON$ (233,3)	Ber. C 80,7	H 5,8	N 6,3	O 7,2
	Gef. » 81,05	» 5,53	» 6,68	» 7,3

Ausbeute 46 g = 41,5% bezogen auf Diphenylamin.

IV. Acrylsäureanhydrid

(Bearb. von *A. Magin*)

Auf ein Gemisch von 950 g Acetonitril, 50 g Wasser und 100 g Nickelbromid (wasserfrei) wurde in einem Rührautoklaven von 5 l Inhalt nach Verdrängung der Luft mit Stickstoff unter Rühren bei 85—90° ein Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch (1:1) mit 20 atü aufgepreßt. Der Druck sank nach dem Einsetzen der Reaktion rasch ab und wurde durch Nachpressen so lange aufrechterhalten, bis nach etwa 50 Stunden keine Druckabnahme mehr erfolgte.

Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und der Filterrückstand (gegen 98 g $NiBr_2$) mit Acetonitril nachgewaschen. Das Filtrat ergab nach Abtrennen des Acetonitrils bei der Destillation folgende Fraktionen:

Fraktion 1	Sdp. 30— 55°/1—2	390 g	
» 2	Sdp. 75—112°/1—2	155 g	
» 3	Sdp. 112—160°/1—2	180 g	
	Rückstand	425 g	Polymerisat

Diese Fraktionen wurden vereinigt und nochmals fraktioniert:

Fraktion 1a	Sdp. 40— 42°/10	400 g	Acrylsäure
Fraktion 2a	Sdp. 65— 67°/10	130 g	Acrylsäureanhydrid
Fraktion 3a	Sdp. 67—102°/10	120 g	vermutlich niedere Polymere der Acrylsäure
		Rückstand 20 g	

Fraktion 2a ergab folgende Analyse:

$C_6H_6O_3$ (126,1)	Ber.	C 57,14	H 4,80	O 38,06	VZ 890		
	Gef.	» 57,14	» 4,76	» 38,10	» 883	SZ 603	EZ 280

V. Umsetzung substituierter Acetylene mit Nickelcarbonyl

(Bearb. von *C. Schuster* und *A. Simon†*)

Octen-1-carbonsäure-2. Eine Lösung von 23 g Hexylacetylen in 100 g Aceton wurde langsam in ein Gemisch von 100 cm³ Wasser, 5 g Eisessig, 50 g Aceton und 11,5 g $Ni(CO)_4$ gegeben. Nach 3-stündigem Erwärmen bei 35—40° wurde die Temperatur 1 Stunde auf 48° erhöht. Hierauf wurden Reste von nicht umgesetztem Nickelcarbonyl sowie Lösungsmittel i. V. entfernt, der Rückstand mit Natronlauge extrahiert und die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Das sich abscheidende Öl wurde in Äther aufgenommen und destilliert. Es ergaben sich etwa 8,5 g einer Fraktion vom Sdp. 98—100°/0,6. Ausbeute 20% d. Th. Sdp. 243—244°. Schmp. —6°.

$C_9H_{16}O_2$ (156,2)	Ber.	C 69,19	H 10,32	O 20,5
	Gef.	» 69,25	» 10,25	» 20,5

Octen-1-carbonsäure-2-äthylester. Eine Mischung von 300 cm³ abs. Äthylalkohol, 10 g Eisessig, 20 g $Ni(CO)_4$ und 30 g n-Hexylacetylen wurde 3 Stunden bei 30—35° erwärmt. Der Austrag wurde vom Lösungsmittel durch Destillation befreit und der Rückstand i. V. destilliert.

Fraktion 1	Sdp. 96—102°/10	8,25 g
» 2	Sdp. 98—99°/10	1,85 g
» 3	Sdp. 102—143°/10	5,35 g
» 4	Sdp. 143—169°/10	2,30 g
» 5	Sdp. 169—170°/10	3,00 g
	Rückstand	5,80 g

Analyse von Fraktion 2

$C_{11}H_{20}O_2$ (184,3)	Ber.	C 71,69	H 10,94	O 17,4
	Gef.	» 71,86	» 10,75	» 17,0

α-Phenylacrylsäure (Atropasäure). In ein Gemisch von 50 g Wasser, 10 g Eisessig, 150 cm³ Chloroform, 11,5 g $Ni(CO)_4$ und 0,5 g Hydrochinon wurden unter Rühren bei 40—50° langsam 26 g Phenylacetylen eingetragen. Nach 5—6 Stunden war die Umsetzung beendet. Nach Abdestillieren von Nickelcarbonyl und Chloroform wurde der Rückstand mit Natronlauge ausgezogen und die alkalische Lösung mit Salzsäure versetzt. Es ergaben sich 16,8 g Säure, die nach dem Umkristallisieren einen Schmp. von 102—103°, nach der Sublimation von 105°, zeigte.

$C_9H_8O_2$ (148,2)	Ber.	C 72,96	H 5,44
	Gef.	» 72,78	» 5,53

Bei der Sublimation verbleibt ein Rückstand, der sich als α-Isoatropasäure erwies, Schmp. 237°.

Atropasäureäthylester. Ein Gemisch von 120 g Äthanol, 5 g Eisessig, 12 g Nickelcarbonyl wurde bei 50° mit 26 g Phenylacetylen versetzt und 3 Stunden auf 70—75° erhitzt. Nach dem Abdestillieren der leicht flüchtigen Anteile — $Ni(CO)_4$, Äthanol — und Entfernung der Essigsäure ließ sich der gebildete Atropasäureäthylester durch Destillation isolieren. Sdp. 124—125°/17, Ausbeute 14,8 g = 33%.

α-Phenyl-acrylsäureanilid. Eine Lösung von 93 g Anilin und 102 g Phenylacetylen in 350 g Xylol wurde zusammen mit 2 g Nickelbromid, die auf 20 g Kieselgel aufgetragen waren, in einem Druckgefäß bei 150—180° mit 25—30 atü Kohlenoxyd behandelt. Die Gasaufnahme betrug etwa 15 l. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Xylols und nicht umgesetzten Anilins wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert, wobei eine Substanz vom Schmp. 149—150° erhalten wurde:

$C_{15}H_{13}ON$ (223,3)	Ber.	C 80,69	H 5,87	N 6,28	O 7,16
	Gef.	» 80,48	» 5,93	» 6,08	» 7,6

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 39 g = 17,5%, bezogen auf eingesetztes Anilin und Phenylacetylen.

α-Methylzimtsäure und α-Phenylcrotonsäure. In ein Gemisch von 150 cm³ Aceton, 150 cm³ H_2O, 40 g $Ni(CO)_4$ und 15 g Eisessig wurden 36 g Methylphenylacetylen eingetragen und 3 Stunden bei 30—35°, zuletzt 4 Stunden bei 50° erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des $Ni(CO)_4$ und Extraktion des Rückstandes mit Sodalösung fiel aus der alkalischen Lösung beim Abkühlen ein schwer lösliches Na-Salz aus, bei dessen Ansäuern 2,5 g einer Säure vom Schmp. 74—78° isoliert wurden. Die Mutterlauge ergab nach dem Ansäuern 25 g einer Säure (Ausbeute 54%). Diese wurden nochmals in das Na-Salz übergeführt und die Lösung mit Kochsalz versetzt. Es schied sich ein Natriumsalz ab, das 4,2 g einer Säure vom Schmp. 129—130° lieferte. Die beiden Säuren ließen sich als α-Methylzimtsäure, Schmp. 74—78° bzw. als α-Phenylcrotonsäure, Schmp. 130—135° identifizieren.

Gemisch des α-Methylzimtsäureesters und α-Phenyl-β-methylacrylsäureesters

Eine Mischung von 200 cm³ abs. Äthylalkohol, 40 g $Ni(CO)_4$, 15 g Eisessig und 36 g Methylphenylacetylen wurde 3 Stunden bei 30—35° und zuletzt

4 Stunden bei 60° erwärmt. Nach Abtrennen von überschüssigem Nickelcarbonyl und Alkohol ergaben sich bei der Destillation folgende Fraktionen:

Fraktion 1	Sdp. 110—120°/8	0,8 g	
» 2	Sdp. 120—125°/8	5,4 g	
» 3	Sdp. 125—135°/8	15,9 g	
» 4	Sdp. 135—145°/8	6,8 g	
» 5	Sdp. 148—163°/8	1,3 g	krist.
	Rückstand	6,0 g	

Analyse von Fraktion 3.

$C_{12}H_{14}O_2$ (190,2)	Ber.	C 75,76	H 7,42	O 16,82
	Gef.	» 76,05	» 7,28	» 16,60

Es lag ein Gemisch der Äthylester von α-Methylzimtsäure und α-Phenyl-β-methylacrylsäure vor. Der Rückstand ergab nach Lösen in Natronlauge und nach Ansäuern 4,0 g Säure vom Sdp. 131—132°/0,6. Ausbeute 51% d. Th.

trans-α-Phenylzimtsäure. Ein Gemisch von 36 g Tolan, 75 cm³ Aceton, 11,5 g $Ni(CO)_4$, 150 cm³ Wasser und 5 g Eisessig wurde 3 Stunden bei 30—38°, dann eine Stunde bei 60° erwärmt, der Rückstand ausgeäthert und nach Abdampfen des Äthers mit Natronlauge ausgezogen. Aus der alkalischen Lösung ließen sich nach Ansäuern 18 g Kristalle gewinnen. Die Säure wurde durch Sublimation im Hochvakuum bei 130—140° gereinigt.

$C_{15}H_{12}O_2$ (224,3)	Ber.	C 80,33	H 5,39	O 14,3
	Gef.	» 80,01	» 5,33	» 14,6

Schmp. 172,5—173°, Ausbeute 40% d. Th.

trans-α-Phenylzimtsäure-äthylester. 36 g Tolan, 400 cm³ Alkohol, 12 g $Ni(CO)_4$ und 5 g Eisessig wurden 3 Stunden bei 35—50° und weitere 3 Stunden bei 70° erwärmt. Nach Abdestillieren von überschüssigem $Ni(CO)_4$ wurde mit Wasser aufgenommen, ausgeäthert und nach Abdampfen des Äthers destilliert.

Fraktion 1	Sdp. 120—141°/1,2	6,15 g
» 2	Sdp. 141—148°/1,2	20,75 g
» 3	Sdp. 148—149°/1,2	7,00 g

Ausbeute 55% d. Th. Analyse von Fraktion 2:

$C_{17}H_{16}O_2$ (252,3)	Ber.	C 80,92	H 6,39	O 12,7
	Gef.	» 81,74	» 6,29	» 12,1

Der Rückstand wurde mit Ammoniak extrahiert, angesäuert und ausgeäthert und ergab eine Säure vom Schmp. 169—171° (*trans*-α-Phenylzimtsäure).

Umsetzung von Vinylacetylen mit Nickelcarbonyl

In eine Lösung von 800 g Äthanol (96-proc.), 400 g Salzsäure (D 1,19) und 5 g Hydrochinon, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Rührkolben befand, wurde unter gleichmäßigem Eintropfen von 171 g $Ni(CO)_4$ bei 40° mit Stickstoff verdünntes Vinylacetylen eingeleitet. Reaktionsdauer 8 Stunden.

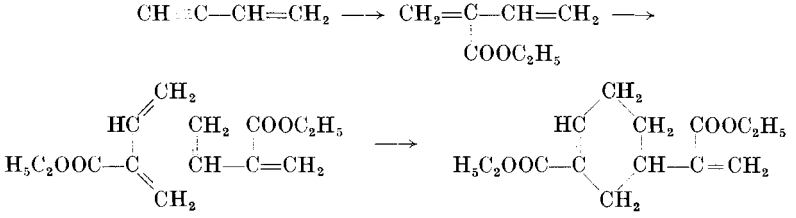
Das Vinylacetylen wurde aus einer mit fester Kohlensäure gekühlten Vorlage vorsichtig in einen Glasgasometer verdampft und von dort mit Stickstoff verdünnt dem Reaktionsgefäß zugeführt. Das Gasgemisch wurde auf die Flüssigkeitsoberfläche geleitet, wobei stürmische Absorption eintrat. Auch bei diesem Versuch zeigte sich wie beim Arbeiten mit Acetylen zuerst eine braune Trübung der Lösung, bevor die Farbe in ein klares Grün umschlug.

Nach Entfernen des Nickelchlorids durch Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser schied sich der Ester als schweres Öl ab, das in Äther aufgenommen

und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach Abdestillieren des Äthers und nicht umgesetzten Nickelcarbonyls i. V. ergab die Destillation des Rückstandes folgende Fraktionen:

Fraktion	1	Sdp. 135—137°	137 g
»	2	Sdp. 140—170°	14 g
		Rückstand	190 g

Fraktion 1 stellte den dimeren Butadien-carbonsäure-ester dar (Analyse ging verloren); es wurde folgender Reaktionsverlauf angenommen (vgl. Theoret. Teil, S. 16):



Fraktion 2 kristallisierte nach längerem Stehen und zeigte nach Umkristallisieren aus Essigester einen Schmp. von 110°. Es lag vermutlich ein Dienaddukt von Butadien-carbonsäure und Butadien-carbonsäureester vor, analog obiger Formulierung.

Der Versuch wurde mit folgendem Ansatz wiederholt: 650 g Äthanol, 200 g Salzsäure (D 1,19), 1 g Hydrochinon und 122 g $Ni(CO)_4$. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, das Nickelchlorid sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen der Ätherlösung vorsichtig i. V. das Lösungsmittel und nicht umgesetztes $Ni(CO)_4$ abdestilliert. Der Rückstand (376 g) wurde ohne zu destillieren unter Zusatz von 20 g Ni-Cr-Katalysator (2% Cr) und 100 g Methanol bei 100° und 100 atü Wasserstoffdruck direkt hydriert. Die Wasserstoffaufnahme bei 100° betrug 30,5 l entsprechend 22,3 l bei 0°. Nach Aufheizen auf 150° wurden weitere 16 l Wasserstoff, entsprechend 10,5 l bei 0° aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt ergab nach Abfiltrieren des Katalysators bei der Destillation folgende Fraktionen:

Fraktion	1	Sdp. 105—152°/20	
»	2	Sdp. 161—162°/20	25 g
»	3	Sdp. 162—165°/20	68 g
»	4	Sdp. 166—173°/20	27 g

Fraktion 3 hatte folgende Zusammensetzung:

$C_{14}H_{24}O_4$	Ber.	C 65,59	H 9,44	O 25,0
	Gef.	» 65,62	» 9,37	» 25,0

Molgew. Ber. 256; Gef. 238 (kryosk. in Benzol).

Die Analyse stimmte auf das hydrierte Dienadditionsprodukt aus 2 Mol Butadiencarbonsäureester.

Methyläthylessigsäure-äthylester vom Sdp. 135° wurde nicht beobachtet. Er hätte aus dem wohl intermediär gebildeten Butadiencarbonsäureester entstehen müssen, falls dieser sich nicht sofort dimerisieren würde.

Carbonylierung II

Carbonsäuren und ihre Derivate aus olefinischen Verbindungen und Kohlenoxyd

Von *Walter Reppe* und *Hugo Kröper*

(Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein)

(Mit 2 Figuren im Text)

In der vorausgegangenen Mitteilung[1]) konnte der eine von uns als wesentliches Ergebnis die Anlagerung von Kohlenoxyd und Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff an Acetylen und seine Derivate unter Vermittlung von Metallcarbonylen zeigen und damit erstmalig die Metallcarbonyle in die Methodik der organischen Chemie einführen.

In Fortführung dieser Arbeitsrichtung wurde die Carbonylierungsreaktion auf Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen übertragen.

A. Einleitung

Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser bzw. Alkoholen an Olefine zu Carbonsäuren bzw. deren Estern war zu Beginn unserer Untersuchungen schon Gegenstand zahlreicher Arbeiten und Patente. Die dort berichteten Ergebnisse waren jedoch bei außerordentlich hohen Kohlenoxyddrucken (700—900 atü) und verhältnismäßig hohen Temperaturen erzielt worden. Als Katalysatoren dienten großoberflächige Stoffe und saure Verbindungen wie Phosphorsäuren, Heteropolysäuren, Borfluorid, Metallhalogenide usw. Es ist bemerkenswert, daß in diesen Veröffentlichungen die Anwesenheit von Metallcarbonylen — entsprechend dem damaligen Stand der Kenntnisse — als reaktionshemmend und die Verwendung von Katalysatoren mit carbonylbildenden Metallen als unzweckmäßig bezeichnet wurde[2]).

Die Anlagerung von Kohlenoxyd an die Doppelbindung unter Verwendung von Metallcarbonylen als Kohlenoxydüberträger und in Gegenwart von Säuren zur Bindung des Metalls (stöchiometrische Arbeitsweise) verläuft wesentlich träger als beim Acetylen. Auch sind höhere Temperaturen erforderlich; es muß deshalb im geschlossenen Gefäß gearbeitet werden. Die katalytische Arbeitsweise bei Verwendung von Metallcarbonylen und carbonylbildenden

[1]) Liebigs Ann. Chem. **582**, 1 (1953).

[2]) US-Patente, vgl. Naturforsch. Med. Dtschl., 1939—1946. Bd. **36**, S. 124, Fußnote.

Metallen als Katalysatoren benötigt gleichfalls höhere Temperaturen als die analogen Reaktionen mit Acetylenverbindungen[3]).

Je nachdem Wasser, Alkohole, Mercaptane, Ammoniak, Amine oder Carbonsäuren als Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff zur Anwendung gelangen, werden Carbonsäuren oder deren entsprechende Derivate erhalten:

$$R \cdot CH{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow R \cdot CH_2{-}CH_2{-}COOH$$
$$R \cdot CH{=}CH_2 + CO + ROH \longrightarrow R \cdot CH_2{-}CH_2{-}COOR$$
$$R \cdot CH{=}CH_2 + CO + RSH \longrightarrow R \cdot CH_2{-}CH_2{-}COSR$$
$$R \cdot CH{=}CH_2 + CO + H_2NR \longrightarrow R \cdot CH_2{-}CH_2{-}CONHR$$
$$R \cdot CH{=}CH_2 + CO + RCOOH \longrightarrow R \cdot CH_2{-}CH_2{-}CO{-}O{-}CO{-}R$$

B. Theorie der Bildung von Carbonsäuren und ihren Derivaten aus Olefinen, Kohlenoxyd und Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff

Der Reaktionsverlauf läßt sich auf ähnliche Weise wie bei der entsprechenden Umsetzung von Acetylenverbindungen deuten.

Man könnte zunächst auch hier eine intermediäre Ketenbildung und Anlagerung von Kohlenoxyd an die Doppelbindung annehmen, wobei in Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Befund endständige Olefine mit mehr als 2 C-Atomen geradkettige und α-methylverzweigte Carbonsäuren liefern würden:

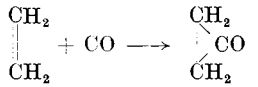
$$R \cdot CH{=}CH_2 + CO \begin{cases} \nearrow R \cdot CH_2{-}CH{=}C{=}O \xrightarrow{H_2O} R \cdot CH_2{-}CH_2{-}COOH & (I) \\ \searrow R \cdot \underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{=}C{=}O \xrightarrow{H_2O} R \cdot \underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}COOH & (II) \end{cases}$$

Bei unsymmetrisch disubstituierten Äthylenen $\left(\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2\right)$ versagt jedoch diese Deutung des Reaktionsablaufes. Wohl ist mit der Annahme einer intermediären Ketenbildung die Entstehung der in α-Stellung nicht substituierten Carbonsäure (gemäß I) vereinbar, nicht aber das Auftreten einer α-methylverzweigten Säure (gemäß II), deren Keten sich nur über eine äußerst unwahrscheinliche Radikalwanderung der unsymmetrisch disubstituierten Äthylene bilden könnte.

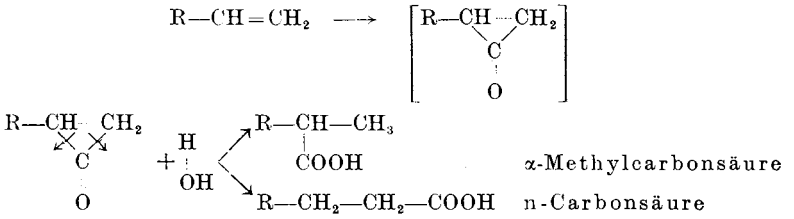
In der Tat wurden jedoch bei der Umsetzung unsymmetrischer Dialkyläthylene auch stets Trialkylessigsäuren $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\underset{COOH}{\underset{|}{C}}{-}CH_3$ erhalten.

[3]) DRP 765969 v. 27. 2. 1940, BASF (W. Reppe, H. Kröper). DPAnm B 6680 v. 26. 3. 1942, BASF (W. Reppe, H. Kröper). DBP 879987 v. 12. 3. 1940, BASF (W. Reppe, H. Kröper).

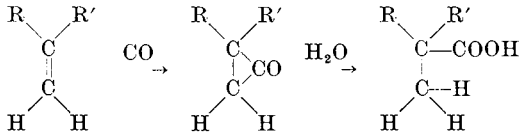
Wir übertrugen deshalb die in der vorangegangenen Mitteilung beim Acetylen aufgestellte Dreiringhypothese auf die Kohlenstoff-Doppelbindung und nehmen hier die intermediäre Bildung eines Cyclopropanonringes an:



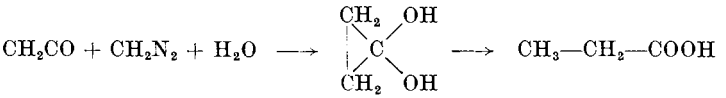
In gleicher Weise wie dort der Cyclopropenonring wird hier der Cyclopropanonring durch Wasser oder Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff (Alkohole, Mercaptane, Ammoniak, Amine und Carbonsäuren) nach zwei Richtungen aufgespalten:



Bei der Spaltung des Dreirings im Falle von monosubstituierten Äthylenen wird anscheinend die C—C-Bindung zwischen der CO-Gruppe und der unsubstituierten CH_2-Gruppe bevorzugt aufgespalten, so daß überwiegend α-Methylcarbonsäuren gebildet werden. Die Bildung von Trialkylessigsäure aus unsymmetrisch disubstituierten Äthylenen läßt sich nach der „Dreiringhypothese" zwanglos erklären:



Eine gewisse Stütze findet die „Dreiringhypothese" in der Tatsache, daß Cyclopropanon, als Hydrat[4]) aus Keten, Diazomethan und Wasser herstellbar, sehr unbeständig ist und sich rasch zu Propionsäure umlagert.



Für die Dreiringhypothese sprechen in gewisser Hinsicht neuere eigene Untersuchungen[5]), nach denen sich Äthylen und Kohlenoxyd unter dem Einfluß bestimmter Katalysatoren zu Polyketonen und Polyketocarbonsäuren vereinigen,

[4]) P. Lipp u. Mitarb.: Ber. dtsch. Chem. Ges. **64**, 2823 (1932); Liebigs Ann. Chem. **499**, 20 (1932).

[5]) DBP 880297 v. 1. 10. 1948, BASF (W. Reppe, A. Magin).

die die Carbonylgruppen bzw. die Carbonyl- und die Carboxylgruppe in 1,4-Stellung tragen. Die Bildung dieser Polyketone und Polyketocarbonsäuren kann durch Aufspaltung des Cyclopropanon-Ringes und Aneinanderlagerung der so entstandenen Biradikale zu mehr oder weniger langen Ketten erklärt werden. Die Absättigung der Endgruppen erfolgt dann entweder durch Wasserstoff, der während der Reaktion durch Konvertierung von Kohlenoxyd nach der Gleichung $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$ erzeugt wird, oder durch Anlagerung von Wasser:

$$CH_3\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}(\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–})_{n-2}\text{–}CH_2\text{–}CH_3$$

$$\uparrow H_2, \text{–}CO$$

$$nC_2H_4 + nCO \rightarrow n\,\underset{CH_2}{\overset{CH_2}{\rangle}}CO \rightarrow \text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}(\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–})_{n-2}\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}$$

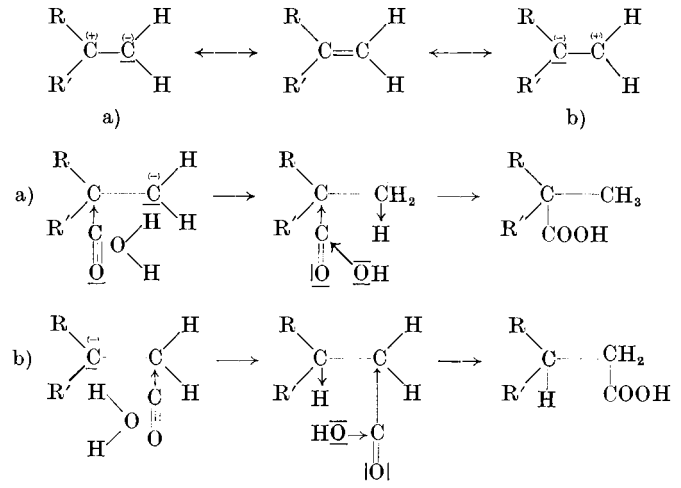
$$\downarrow H_2O$$

$$n = 2{,}3 \text{ usw.} \qquad CH_3\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–}(\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO\text{–})_{n-2}\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{—}COOH$$

Unsere Versuche, Cyclopropanon aus Äthylen und Kohlenoxyd unter Verwendung der verschiedensten Katalysatoren zu synthetisieren, schlugen fehl.

Bei dieser Gelegenheit fanden wir ein katalytisches Verfahren zur Hydratisierung von Olefinen zu den entsprechenden Alkoholen mittels in bestimmter Weise hergestellter WO_2—ZnO-Katalysatoren. In einer Äthylen-Atmosphäre von etwa 300 atü. erhält man z. B. beim Überleiten von Wasser über einen auf Kieselgel niedergeschlagenen Katalysator von WO_2, das mit 5% ZnO aktiviert ist, bei 300° etwa 25-proc. wäßriges Äthanol ohne Bildung von Nebenprodukten. Analog erfolgt die Herstellung von Isopropanol aus Propylen und Wasser bei 230° und 200 atü[6]).

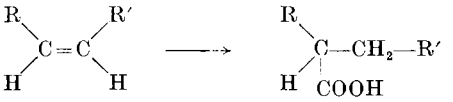
Elektronentheoretisch läßt sich der Vorgang der „Olefin-Carbonylierung" folgendermaßen formulieren:



[6]) FP 1001898 (1. 10. 1948), BASF.

Das Kohlenoxyd lagert sich mit dem einsamen Elektronenpaar seines C-Atoms an die Oktettlücke des Olefin-C-Atoms in der polarisierten Grenzform an. Das einsame Elektronenpaar des anderen Olefin-C-Atoms nimmt ein Proton des dritten Reaktionspartners (Wasser, Alkohol, Carbonsäure) auf, dessen anionischer Rest (OH, OR, SR, NHR, OCOR) sich an das Kohlenstoffatom des CO unter Aufrichtung der Dreifachbindung anlagert[7]).

Je nachdem nun das Kohlenoxyd mit der polarisierten Form a) oder b) des einseitig disubstituierten Olefins in Reaktion tritt, entstehen Mono- oder Trialkylessigsäuren, während bei symmetrischer Substitution nur Dialkylessigsäuren entstehen können.



Tetraalkylsubstituierte Äthylene konnten bisher nur unter extremen Reaktionsbedingungen zur Umsetzung gebracht werden.

Folgende Gruppen von olefinischen Verbindungen und Stoffen mit „beweglichem Wasserstoff" wurden in unsere Untersuchungen einbezogen.

a) Olefinische Verbindungen

Aliphatische Olefine, z. B. Äthylen, Propylen, Butylen, Octylen, Dodecylen, sowie technische Olefingemische, die durch CO-Hydrierung oder durch Spaltung von Paraffinen gewonnen wurden.

Dialkyläthylene, z. B. Isobutylen, 2-Äthylhexen-1, Isononylen, cyclische Olefine, z. B. Cyclohexen, Cycloocten, aliphatische Polyolefine, z. B. Butadien, Diallyl, cyclische Polyolefine, z. B. Cyclooctatetraen, aromatische Kohlenwasserstoffe mit Olefinseitenketten, z. B. Styrol.

Ungesättigte Carbonsäuren, z. B. Acrylsäure, Undecylensäure und Ölsäure, Zimtsäure, Cyclohexencarbonsäuren und die Ester dieser Säuren.

Ungesättigte Alkohole, z. B. Allylalkohol, Allylcarbinol und Oleylalkohol.

Verschiedene ungesättigte Verbindungen, z. B. Dihydrofuran und Vinylverbindungen wie Vinylmethylketon, Vinylchlorid, Vinyläther.

b) Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff

Wasser, Alkohol, Mercaptane und Thiophenole, Ammoniak und Amine sowie Carbonsäuren.

In einigen Fällen enthielt das olefinische Ausgangsmaterial im Molekül selbst eine Gruppe mit „beweglichem Wasserstoffatom", z. B. Undecylensäure, Ölsäure, Allylalkohol, Allylcarbinol, so daß erwartungsgemäß inter- oder intramolekulare Reaktionen eintraten.

[7]) Über die Rolle des Nickels s. diese Zeitschr. **582**, 6 (1953).

C. Umsetzung von olefinischen Kohlenwasserstoffen mit Kohlenoxyd

a) Stöchiometrische Arbeitsweise

Ähnlich wie bei den Acrylesterversuchen begannen wir auch hier zunächst unsere Versuche unter Einsatz stöchiometrischer Mengen Nickelcarbonyl in Gegenwart einer zur Bindung des Nickels ausreichenden Säuremenge. Bei niedrigen Temperaturen (50—100°) war der Umsatz gering. Beim Arbeiten im geschlossenen Gefäß und bei Temperaturen von 160—170° konnten jedoch in guter Ausbeute Carbonsäuren erhalten werden, die zum überwiegenden Teil aus α-Methylcarbonsäuren bestanden. Wir erhielten auf diese Weise z. B. aus Butylen, Octylen, Octadecylen die Gemische der entsprechenden um 1 C-Atom reicheren Säuren. Mit Alkoholen entstehen unter gleichen Bedingungen die entsprechenden Ester. Die Umsetzung mit Mercaptanen erfordert Temperaturen über 260°.

b) Katalytische Arbeitsweise

Wir fanden sehr bald, daß bei der beschriebenen stöchiometrischen Arbeitsweise die Anwesenheit äquivalenter Säuremengen zur Bindung des freiwerdenden Nickels nicht notwendig ist, falls in Kohlenoxydatmosphäre bei höheren Drucken gearbeitet wird. Die Synthese der Carbonsäuren aus Olefinen, CO und H_2O auf katalytischem Wege war durch diese Beobachtung in den Bereich der Möglichkeit gerückt.

α) Carbonsäuren[8])

Wir verwandten in Analogie zu den Versuchen mit Acetylen als Katalysatoren zunächst Halogenide carbonylbildender Metalle, wobei wir feststellten, daß die Wirksamkeit vom Jodid zum Chlorid abnimmt. Doch läßt sich die Katalyse bei den Olefinen im Gegensatz zum Acetylen im allgemeinen auch ohne Halogen mit Nickelcarbonyl allein als Katalysator durchführen. Auch metallisches Nickel und Nickelsalze schwacher Säuren, die unter den Reaktionsbedingungen Nickelcarbonyl bilden, sind für die Umsetzung geeignet.

Es ist wohl anzunehmen, daß das Nickelcarbonyl hierbei als CO-Überträger wirkt und unter den Reaktionsbedingungen im Sinne dauernden Zerfalls und dauernder Neubildung teilnimmt:

$$Ni(CO)_4 + 4\,R{-}CH{=}CH_2 + 4\,H_2O \longrightarrow 4\,R{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + Ni$$

$$\uparrow$$

$$Ni(CO)_4 \xleftarrow{\text{unter Druck, } 170^\circ} Ni + 4\,CO \leftarrow$$

[8]) DBP 842341 v. 19. 2. 1941; DBP 868150 v. 20. 9. 1941, BASF (W. Reppe, H. Kröper). DBP 863044 v. 31. 3. 1942, BASF (W. Reppe, H. Kröper, N. v. Kutepow).

Zweckmäßig wird die Carbonylierung der Olefine in flüssiger Phase in homogener Katalyse ausgeführt.

Sowohl chemisch einheitliche Olefine als auch technische Gemische von Olefinen mit Paraffinen, wie sie z. B. bei der Kohlenoxydhydrierung oder der Paraffinspaltung anfallen, ließen sich in diskontinuierlicher Arbeitsweise mit Ausbeuten bis zu 95% d. Th. in Carbonsäuren überführen. Von den Metallcarbonylen erwies sich das Nickelcarbonyl als am besten geeignet. Infolge seiner großen Flüchtigkeit läßt es sich leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen und zurückgewinnen, so daß wir ihm bei der kontinuierlichen Gestaltung unserer Arbeitsweise den Vorzug gaben. Wir konnten hierbei in der flüssigen Phase (Sumpfphase) die gleichen günstigen Ausbeuten wie bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise erzielen. Bei der technischen Ausgestaltung, bei der das Nickelcarbonyl teils gelöst war, teils seinem Partialdruck entsprechend mit dem Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch im Kreislauf geführt wurde, waren eine Reihe erheblicher Schwierigkeiten zu überwinden. Auf die Regenerierung des Nickelcarbonyls mußte hierbei besonderer Wert gelegt werden[9]).

β) Carbonsäureester

Die Umsetzung der Olefine mit Kohlenoxyd und Alkoholen zu den entsprechenden Carbonsäureestern verläuft mit geringerer Reaktionsgeschwindigkeit als die Bildung der freien Carbonsäuren. Bei Verwendung von Halogeniden als Katalysatoren liegen die Reaktionstemperaturen zwischen 180 und 220° bei einem Gesamtdruck von 100—200 atü. Die Olefine C_4 bis C_{18} lassen sich leicht mit über 90% d. Th. liegenden Ausbeuten in die entsprechenden Carbonsäureester überführen.

Mit Metallhalogeniden treten im Gegensatz zu Metallcarbonylen oder Metallsalzen organischer Säuren als Katalysatoren Nebenreaktionen auf, die auf die Anwesenheit der alkoholischen Reaktionskomponenten zurückzuführen sind. Art und Umfang der Nebenreaktionen II—XII sind von den Reaktionsbedingungen abhängig, bei Verwendung halogenfreier Katalysatoren, z. B. von Nickelcarbonyl, treten sie gegenüber der Hauptreaktion I weitgehend zurück, bzw. nicht in Erscheinung.

Hauptreaktion:

$$\text{I}\quad R{-}CH{=}CH_2 + C_2H_5OH + CO \rightarrow \begin{cases} R{-}CH_2{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \\ R{-}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \end{cases}$$

Nebenreaktionen:

$$\text{II}\quad C_2H_5OH + CO \longrightarrow C_2H_5COOH$$

$$\text{III}\quad C_2H_5OH + C_2H_5COOH \longrightarrow C_2H_5COOC_2H_5 + H_2O$$

[9]) DBP 852987 v. 6. 7. 1944, BASF (H. Kröper, N. v. Kutepow, H. J. Pistor).

IV $R{-}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + C_2H_5COOH \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + C_2H_5COOC_2H_5$

V $R{-}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + C_2H_5OH$

VI $R{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$

VII $2\,C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$

VIII $C_2H_5OC_2H_5 + CO \longrightarrow C_2H_5COOC_2H_5$

IX $C_2H_5OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$

X $CH_2{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow C_2H_5COOH$

XI $C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$

XII $CO + H_2O \xrightarrow[250-300^0]{Ni} CO_2 + H_2$

XIII Schließlich entstehen in untergeordnetem Maße Polyäthylene und höhere Carbonsäuren C_9—C_{12}.

Die Hauptreaktion verläuft am günstigsten bei kurzer Reaktionsdauer. Bei längerer Versuchsdauer und hohen Temperaturen macht sich vor allem die Bildung von Carbonsäure aus dem zur Anwendung gelangenden Alkohol bemerkbar, bedingt durch die Anwesenheit von Halogeniden. 20—50% des angewandten Alkohols werden in Carbonsäure bzw. deren Ester umgesetzt[10]). Diese Beobachtung führte uns zur Synthese der Carbonsäuren aus Alkoholen und Kohlenoxyd unter der katalytischen Einwirkung von Halogeniden carbonylbildender Metalle[11]).

Nebenreaktionen III und IV — Veresterung und Umesterung der nach Reaktion II entstandenen Carbonsäure mit den nach der Hauptreaktion I entstandenen Estern — sind gleichfalls von der Temperatur und Reaktionsdauer abhängig. Im Durchschnitt war das Verhältnis Ester:freier Säure = 75:25[12]). Die Nebenreaktionen III, VI, VII, X und XI sind von untergeordneter Bedeutung. Die Reaktion XI kann nur bei höheren Temperaturen und in Anwesenheit von feinverteiltem Nickel eintreten. Die Konvertierungsreaktion XII, die in Anwesenheit von metallischem Nickel bei 250—300° verläuft, findet unter dem katalytischen Einfluß von Nickelhalogeniden, z. B. NiJ_2, schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (um 200°) statt:

$$1.\ NiJ_2 + 5\,CO + H_2O \rightarrow Ni(CO)_4 + CO_2 + 2\,HJ$$
$$2.\ Ni(CO)_4 + 2\,HJ \rightarrow NiJ_2 + 4\,CO + H_2$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

In einer folgenden Mitteilung (Carbonylierung IV) wird hierauf näher eingegangen werden. Bei allen als Katalysatoren für die Anlagerung von Kohlenoxyd wirksamem Nickelverbindungen wurde die Bildung von Nickelcarbonyl beobachtet.

Eingehend untersucht wurde der Umfang der Nebenreaktion XII, der Konvertierung des CO-H_2O-Gemisches an feinverteiltem Nickel

[10]) Tab. I, Beschreibung der Versuche.
[11]) Siehe folgende Mitteilung Carbonylierung III.
[12]) Tab. I, Beschreibung der Versuche.

(Tab. II). Dabei zeigte sich, daß sich die Zersetzung des entstehenden Nickelcarbonyls an feinverteiltem Nickel beim Arbeiten in flüssiger Phase verhindern läßt.

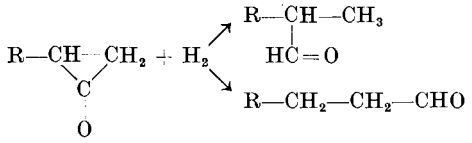
Die infolge der Konvertierungsreaktion XII entstehenden geringen Wasserstoffmengen wirken keinesfalls hemmend auf den Verlauf unserer Carbonylierungsreaktion. Auch dem Kohlenoxyd zugesetzter Wasserstoff wirkt nicht schädlich. Es findet in beiden Fällen praktisch keine Hydrierung der olefinischen Reaktionspartner statt (Tab. III, IV und V).

Durch Konvertierung von Kohlenoxyd entstandener Wasserstoff nimmt hingegen bei Anwesenheit schwach alkalischer Katalysatoren mit großer Oberfläche an der Umsetzung des Olefins mit Kohlenoxyd teil. Es bilden sich geringe Mengen Aldehyde und Ketone[13]), etwa nach folgenden Gleichungen:

a) $R{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$

b) $2\,R{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}R$

Bei unseren Arbeiten über die Umsetzung von Olefinen mit Nickelcarbonyl und Säuren in stöchiometrischen Verhältnissen hatten wir schon Alkohole festgestellt, die nur durch Hydrierung von primär gebildeten Aldehyden entstanden sein konnten. Auch dieser Befund kann nach den erörterten Arbeitshypothesen durch Spaltung des Cyclopropanonringes mit Wasserstoff oder in elektronentheoretischer Darstellung durch Anlagerung von H bzw. CO an die polarisierte Form des Olefins gedeutet werden.



Bei Anwendung von Kobaltkatalysatoren verläuft diese Reaktion mit außerordentlicher Geschwindigkeit und guten Ausbeuten.

Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine war von der Ruhrchemie-AG. im Rahmen ihrer Arbeiten über die Fischer-Tropsch-Synthese aufgefunden und als „Oxoreaktion" bzw. hydrierende Formylierung bezeichnet worden. Sie wurde uns bekannt, als wir bereits mit der Übertragung der Carbonylierungsreaktion von den Acetylenen auf Olefine beschäftigt waren.

γ) Carbonsäureanhydride

Bei den Arbeiten über die Synthese von Propionsäure aus Äthylen, Kohlenoxyd und Wasser wurde überraschenderweise festgestellt, daß mehr Äthylen und Kohlenoxyd aufgenommen wurde,

[13]) DBP 860350 v. 15. 7. 1942, BASF (W. Reppe, H. Kröper).

als der vorgelegten Wassermenge entsprach. Es zeigte sich, daß neben Propionsäure eine beträchtliche Menge Propionsäureanhydrid entstanden war[14]), dessen Bildung sich zwanglos durch Beteiligung von zunächst entstandener Propionsäure als Verbindung mit beweglichem Wasserstoff an der Reaktion erklärt:

$$CH_3—CH_2—COOH + CH_2=CH_2 + CO \longrightarrow CH_3—CH_2—CO—O—CO—CH_2—CH_3$$

Versuche mit Propionsäure als Ausgangsmaterial bestätigten diese Anschauung. Es ist somit möglich, unmittelbar aus Äthylen, Kohlenoxyd und Wasser zu Propionsäureanhydrid zu gelangen.

Die Bildung des Säureanhydrids erfolgt bei 230—250°, d. h. bei wesentlich tieferer Temperatur als die der Propionsäure.

Die umgekehrte Reaktion, der Zerfall von Carbonsäureanhydriden beim Überleiten über metallisches Nickel bei 250—270° in Olefine, Carbonsäuren und Kohlenoxyd:

$$CH_3—CH_2—CO—O—CO—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + CO + CH_3—CH_2—COOH$$

wurde bereits 1909 von Mailhe beschrieben[15]).

Bei der Bildung des Propionsäureanhydrids werden die gleichen Katalysatoren verwendet wie zur Synthese der Propionsäure selbst (Nickelcarbonyl, Nickelpropionat, Verbindungen carbonylbildender Metalle). Die Anwesenheit von Halogen ist nicht erforderlich. Als Nebenprodukte entstehen sehr geringe Mengen esterartiger Verbindungen, die vermutlich aus der Hydratation des Äthylens zu Äthanol und nachfolgender Veresterung mit Propionsäure stammen (vgl. Versuche mit Ölsäure, S. 64). Ferner konnten geringe Mengen unverseifbarer Nebenprodukte festgestellt werden, die aus Äthylenpolymeren und Diäthylketon bestehen.

δ) Umsetzung mit anderen Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen

Bei Verwendung von mehrwertigen Alkoholen und von Phenolen verläuft die Esterbildung unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie im Falle der primären Alkohole. Die Anlagerung von Mercaptanen erfordert etwas höhere Temperaturen (etwa 280°).

Bei der Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und wasserfreiem Ammoniak bei 280° und 250 atü Gesamtdruck in Gegenwart von Verbindungen carbonylbildender Metalle (vorzugsweise Nickelcarbonyl) entstehen Amide der entsprechenden Carbonsäuren. An Stelle von Ammoniak und Kohlenoxyd läßt sich auch Formamid an Doppelbindungen anlagern[16]).

---

[14]) DBP 862748 und 863194, beide v. 31. 3. 1943, 848355 v. 7. 5. 1943, BASF (W. Reppe, H. Kröper).

[15]) Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 815 (1909).

[16]) DBP 868149 v. 8. 8. 1942, BASF (W. Reppe, H. Kröper).

Dieselben Katalysatoren, die die Umsetzung von ungesättigten Verbindungen mit Kohlenoxyd und Aminen bewirken, sind auch geeignet, Kohlenoxyd allein an Amine anzulagern, wobei N-Formylverbindungen und Harnstoffe entstehen[17]).

ε) Reaktionsprodukte verschiedener Olefine

Die aus Olefinen mit CO und H_2O entstehenden Carbonsäuren sind, wie bereits erwähnt, ein Gemisch geradkettiger und verzweigter Fettsäuren, wobei diese überwiegen. Eine exakte quantitative Bestimmung der Anteile der Isomeren wurde im allgemeinen nicht durchgeführt.

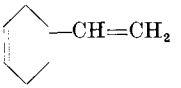
Propylen gibt ein Gemisch von etwa 48,5% n-Buttersäure neben etwa 51,5% Isobuttersäure.

Isobutylen kann nur in Anwesenheit von Nickeljodid bzw. Nickelhalogeniden in überwiegend Isovaleriansäure und Trimethylessigsäure übergeführt werden. Die Umsetzung von 2-Äthylhexen-1 führt zu einem Gemisch von Methyl-äthyl-n-butyl-essigsäure und 2-Äthylhexancarbonsäure-1.

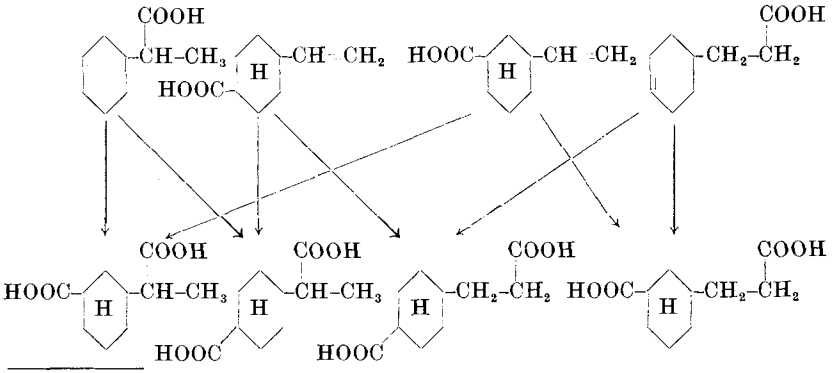
Das Carbonylierungsprodukt des Octadecylens besteht aus einem flüssigen und einem festen Anteil; dieser schmilzt nach Umkristallisieren aus Alkohol und Pentan bei 54° und zeigt mit der über die Malonestersynthese hergestellten α-Methylstearinsäure keine Schmelzpunktsdepression.

Cyclohexen liefert Cyclohexancarbonsäure, Cycloocten Cyclooctancarbonsäure.

Aus Butadien entsteht primär durch Dien-Synthese Vinylcyclohexen



als Zwischenprodukt, das sich weiter unter Beteiligung einer oder beider Doppelbindungen zu Mono- und Dicarbonsäuren umsetzt.



[17]) DBP 863800 v. 9. 8. 1940, BASF (H. Krzikalla, E. Woldan).

Die Mono- und Dicarbonsäuren bzw. ihre Isomerengemische wurden in Form ihrer Methylester aus dem Reaktionsprodukt isoliert.

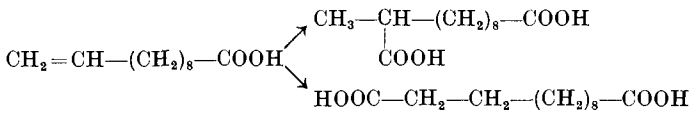
Dagegen verhält sich Diallyl als Olefin mit isolierten Doppelbindungen wie ein einfacher ungesättigter Kohlenwasserstoff; die Doppelbindungen treten hier nacheinander in Reaktion.

Styrol polymerisiert unter den Reaktionsbedingungen, daneben treten geringe Mengen saurer Produkte auf.

Über die Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Kohlenoxyd wurde schon früher berichtet[18]).

D. Umsetzung substituierter Olefine mit Kohlenoxyd und Wasser

Die bei der Carbonylierung olefinischer Kohlenwasserstoffe bewährten Reaktionsbedingungen und Katalysatoren sind auch für die analoge Umsetzung von ungesättigten Carbonsäuren anzuwenden; in glatter Reaktion entstehen Dicarbonsäuren bzw. deren Derivate[19]). Undecylensäure liefert ein Gemisch zweier isomerer C_{12}-Dicarbonsäuren (Sdp. 210–215°/2,5; Schmp. 120°).



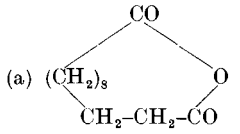
Bei der Ölsäure ergeben sich analoge Reaktionsmöglichkeiten. Die erhaltenen Dicarbonsäuren stellen eine bei Zimmertemperatur schmalzartig erstarrende Masse dar (Sdp. des Gemisches 250—255°). Sie wurden nicht weiter in einzelne Individuen zerlegt.

Ein Teil der eingesetzten Ölsäure lagert bei den Reaktionsbedingungen Wasser an unter Bildung von Oxystearinsäure.

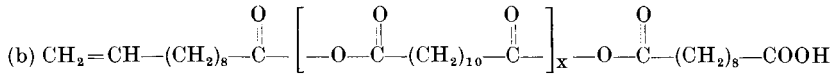
Bei Verwendung von Alkoholen an Stelle von Wasser erhält man aus Ölsäureester die entsprechenden Dicarbonsäureester, die sich außergewöhnlich schwer verseifen lassen.

Da die Olefincarbonsäuren sowohl eine Doppelbindung als auch eine Carboxylgruppe im Molekül enthalten, erschien es möglich, das reaktionsfähige Wasserstoffatom der Carboxylgruppe unter gleichzeitigem Eintritt eines Moleküls Kohlenoxyd an die Doppelbindung anzulagern und zu cyclischen Anhydriden (a) bzw. Kettenpolymeren (b) zu gelangen. Im Falle der Undecylensäure waren als Reaktionsprodukte zu erwarten:

[18]) Liebigs Ann. Chem. **560**, 35, 92, s. a. 14 (1948).
[19]) DBP 861243 v. 2. 6. 1943, BASF (W. Reppe u. H. Kröper).



(a)



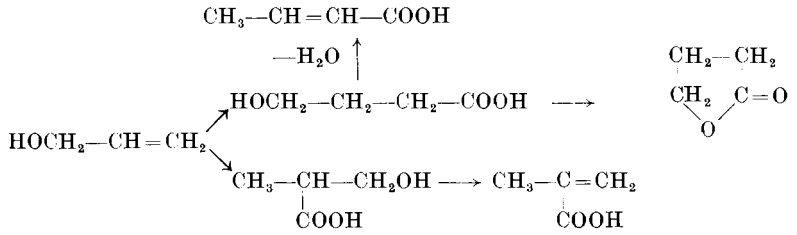
(b)

Es gelang uns nicht, das cyclische Anhydrid zu fassen. Jedoch konnten wir nach Verseifung des Reaktionsproduktes Dekandicarbonsäure isolieren, so daß der Reaktionsverlauf der Bildung eines cyclischen Anhydrides bzw. eines Kettenpolymeren gesichert erscheint.

Über die Carbonylierung von Vinylcyclohexancarbonsäure und Cyclohexenpropionsäure siehe Carbonylierung von Butadien Seite 48.

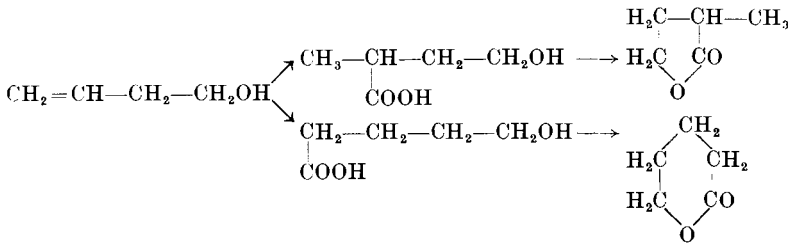
Ungesättigte Alkohole verhalten sich ähnlich wie die ungesättigten Carbonsäuren. Als Reaktionsprodukte entstehen erwartungsgemäß Oxysäuren, Polyester oder Lactone.

Aus Allylalkohol müßten unter Zugrundelegung des allgemeinen Reaktionsschemas γ-Oxybuttersäure bzw. γ-Butyrolacton und β-Oxyisobuttersäure bzw. Methacrylsäure entstehen.



Nach Verseifung des Reaktionsproduktes wurden Crotonsäure, polymere Methacrylsäure sowie eine nicht näher identifizierte Lactonfraktion isoliert, die aber kein Butyrolacton ist. Die Crotonsäure muß durch Wasserabspaltung und Isomerisierung aus γ-Oxybuttersäure entstanden sein. Aus den Veresterungsprodukten der Säuren wurde ferner eine Verbindung isoliert, die auf dimeren Methacrylester hinweist. Bei Verwendung von Allylacetat tritt unter den Reaktionsbedingungen Esterspaltung ein. Versuche mit Diallyläther und Methylallyläther wurden nicht mehr abgeschlossen.

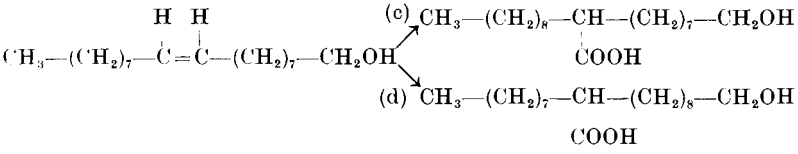
Wesentlich glatter verläuft die Umsetzung von Allylcarbinol mit Kohlenoxyd und Wasser. Man erhält überwiegend α-Methylbutyrolacton (Sdp. 95—97°/19) neben δ-Valerolacton (Sdp. 110 bis 115°/19) im ungefähren Mengenverhältnis von 7:3.



Die Lactone wurden in Form ihrer Hydrazide identifiziert.

Möglicherweise reagiert auch ein Teil des Allylcarbinols nach Wanderung der olefinischen Doppelbindung als Crotylalkohol, was bedeuten würde, daß als Reaktionsprodukte α-Methylbutyrolacton und α-Äthyl-β-oxypropionsäure bzw. α-Äthylacrylsäure zu erwarten wären (die letztgenannte Säure dürfte wahrscheinlich während der Reaktion der Polymerisation anheimfallen).

Oleylalkohol reagiert nur äußerst träge mit Kohlenoxyd und Wasser. Bei höheren Reaktionstemperaturen (etwa 300°) konnten in geringen Mengen Säuren isoliert werden, deren Konstitution von uns nicht aufgeklärt wurde, die aber wohl als 2-n-Nonyl-10-oxycaprinsäure (c) bzw. 2-n-Octyl-11-oxyundecansäure (d) anzusprechen sind. Anscheinend lagen diese Säuren zum größten Teil als Lactone vor:



Nach dem bisherigen Stand unserer Versuche scheint die Carbonylierungsreaktion prinzipiell auf alle olefinischen Verbindungen anwendbar zu sein. Naturgemäß bestehen hinsichtlich der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Katalysator usw.) in Abhängigkeit von der Konstitution der angewandten Olefine graduelle Unterschiede. Hierauf deuten auch orientierende Versuche hin, die wir mit einer Anzahl anderer substituierter Olefine durchgeführt haben. So ergab Methylvinylketon ein Reaktionsprodukt mit beträchtlicher Säurezahl, dessen Untersuchung noch aussteht.

Auch an Dihydrofuran lagern sich Kohlenoxyd und Wasser an. Vinylchlorid, Vinyläther, Zimtsäure und ihr Äthylester reagieren ebenfalls unter Bildung saurer Reaktionsprodukte.

Leider wurde durch die Kriegs- und Nachkriegsverhältnisse die weitere Entwicklung der in dieser Veröffentlichung berührten Arbeitsgebiete unterbrochen.

Beschreibung der Versuche *)

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden sowohl nach der stöchiometrischen wie, überwiegend, nach der katalytischen Arbeitsweise durchgeführt. Da die Arbeitsweise in den folgenden Beispielen praktisch die gleiche ist, beschränken wir uns bei der Beschreibung der Versuche lediglich auf Zahlenangaben und lassen hier summarisch unsere Arbeitsvorschrift folgen.

1. Umsetzung von olefinischen Kohlenwasserstoffen mit Kohlenoxyd

Stöchiometrische Umsetzung von Olefinen mit $Ni(CO)_4$ und Alkoholen

Die Olefine werden zusammen mit der berechneten Menge Nickelcarbonyl und Wasser bzw. Alkoholen in einem mit Edelstahl, Kupfer oder Silber ausgekleideten Autoklav (Schüttel-, Rühr- oder Rollautoklaven) auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt. Falls Ammoniak oder andere leicht flüchtige Stoffe als Reaktionskomponenten zur Anwendung gelangen, werden sie in flüssiger Form zusammen mit den übrigen Ausgangsstoffen in den tiefgekühlten Autoklav eingebracht. Nach beendetem Versuch läßt man den Autoklav erkalten und entspannt, wobei die Hauptmenge von nicht umgesetztem Nickelcarbonyl entfernt und durch Tiefkühlung in einer Falle zurückgewonnen wird. Das Reaktionsprodukt wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Beim Vorliegen freier Carbonsäuren im Reaktionsprodukt wird zwecks Zerlegung entstandener Nickelsalze zunächst mit Salzsäure angesäuert, dann mit Wasser neutral gewaschen und fraktioniert destilliert. Die Carbonsäuren aus höheren Olefinen (etwa > 6 C-Atome) werden nach Neutralisation mit KOH in 50-proc. alkoholischer Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Petroläther von nicht umgesetztem Olefin befreit; sie lassen sich durch nachfolgende Fraktionierung rein gewinnen.

Umsatz und Ausbeute an Carbonsäuren bzw. deren Derivaten bekannter Konstitution werden auf Grund der Säure- und Verseifungszahlen berechnet. Soweit hiervon abgewichen wurde, enthalten die einzelnen Beispiele entsprechende Hinweise.

1. Eine Mischung von 250 g Octadecylen, 45 g Äthanol und 45 g $Ni(CO)_4$ wurde in einem Dreihalskolben unter Rühren bei 0—5° langsam mit 60 g Eisessig versetzt, 18 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und weitere 2 Stunden auf 50° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurden Eisessig und Alkohol durch Auswaschen mit Wasser entfernt, $Ni(CO)_4$ i. V. über eine Kühlfalle abgesaugt und der Rückstand destilliert. Das Destillat wurde mit alkohol. Kalilauge verseift und das Verseifungsprodukt zur Entfernung von unverändertem Octadecylen mit Petroläther extrahiert. Aus der wäßrig-alkalischen Lösung konnte nach Ansäuern und Extrahieren mit Äther eine geringe Menge von Octadecancarbonsäure vom Sdp. 175—180°/0,3 erhalten werden (SZ gef. 193, ber. 188).

2. Auf eine Mischung von 30 g Wasser, 7 g Eisessig, 25 g α-Butylen und 40,2 g $Ni(CO)_4$ wurden in einem Schüttelautoklav von 250 cm³ Inhalt 3 atü Stickstoff aufgepreßt. Nach 18 Stunden Erhitzen auf 160—170°, wobei der Druck auf etwa 50 atü stieg, wurde der Versuch abgebrochen. Das Reaktionsprodukt bestand aus zwei Schichten, die obere Schicht wurde abgetrennt, mit dem Äther-

*) Die hier aufgeführten Versuche umfassen nur einen Teil unseres bis Anfang 1945 vorliegenden Versuchsmaterials.

auszug der unteren Schicht vereinigt und nach Verdampfen des Äthers destilliert. Es lag ein Gemisch von n- und Isovaleriansäure vor; Sdp. 174—180° (SZ gef. 549, ber. $C_5H_{10}O_2$ 548).

Bei Verwendung von Äthylalkohol an Stelle von Wasser und bei Einsatz von nur 14,2 g Nickelcarbonyl wurde unter sonst gleichen Bedingungen ein Gemisch der Äthylester der n- und Isovaleriansäure erhalten (Sdp. 135—140°).

3. 44,8 g Octylen, 20,4 g $Ni(CO)_4$, 36,4 g Äthanol abs. und 3 g Eisessig. Versuchsdauer 36 Stunden, Temp. 190°. Das Reaktionsprodukt (92 g) enthielt etwa 30% eines Gemisches der Äthylester von Octancarbonsäure-1 und -2 vom Sdp. 208—211° neben unverändertem Octylen und 2% Rückstand.

Katalytische Arbeitsweise

Wir geben auch hier zunächst die allgemeine Arbeitsvorschrift, die sich bei den einzelnen Beispielen mit geringen Abwandlungen wiederholt.

Die Olefine werden in Autoklaven zusammen mit Wasser, Alkoholen, Ammoniak oder anderen, bewegliche Wasserstoffatome tragenden Verbindungen bei einem CO-Druck von etwa 100 atü auf die jeweils erforderliche Reaktionstemperatur erhitzt. Als Katalysatoren dienen katalytische Mengen an Nickel, Nickelcarbonyl, nickelhaltigen Trägerkatalysatoren oder sonstigen carbonylbildenden Metallen oder deren Verbindungen.

Gasförmige Olefine wie Äthylen werden im gewünschten Verhältnis zusammen mit Kohlenoxyd oder nacheinander unter Druck dem Reaktionsgefäß zugeführt. Im ersten Fall mischt man zweckmäßig vor der Kompression drucklos die entsprechenden Mengen Olefine und Kohlenoxyd. Nach beendeter Reaktion, Abkühlen und Entspannen des Autoklaven erfolgt die Aufarbeitung in gleicher Weise wie bei der stöchiometrischen Arbeitsweise.

a) Carbonsäuren aus niederen Olefinen

Propionsäure. In einem mit Silber ausgekleideten Rollautoklaven von 900 cm^3 Inhalt wurde eine Lösung von 30 g $NiCl_2$ in 30 g Wasser unter 100 atü Gesamtdruck (50 atü Äthylen und 50 atü Kohlenoxyd) auf 285° aufgeheizt. Der Druck stieg hierbei auf etwa 270 atü. Nach Abnahme des Druckes durch die einsetzende Reaktion wurde Kohlenoxyd laufend auf 200 atü Gesamtdruck nachgepreßt. Gesamtdauer etwa 16 Stunden. Es wurden 150 g Reaktionsprodukt erhalten, aus dem 25 g $NiCl_2$ durch Filtration abgetrennt werden konnten. 100 g des Filtrates wurden fraktioniert destilliert.

Aus der mittleren VZ (641) von 87 g Destillat und 10 g Rückstand (5 g $NiCl_2$) errechnen sich 84,5 g Propionsäure (87,2-proc.). Die Gesamtausbeute beträgt somit 109,5 g Propionsäure = 89,0% d. Th., bezogen auf eingesetztes Wasser.

Ähnliche Ergebnisse, zum Teil mit Umsätzen bis zu 95%, wurden auch mit Olefingemischen erhalten, z. B. mit einem durch Cracken von Hartparaffin gewonnenen Olefin-Paraffin-Gemisch (Sdp. 124—150°/13, JZ 126).

An Stelle von metallischem Nickel kann als Katalysator auch Nickelcarbonyl verwendet werden, wobei schon kleine Mengen Carbonyl (1—2% des Olefins) ausreichen.

Verzweigte Olefine liefern nur in Anwesenheit von Halogen, z. B. von Nickelhalogenid, brauchbare Ergebnisse.

α) 120 g Isobutylen, 50 g H_2O, 5 g NiJ_2 und 5 cm^3 $Ni(CO)_4$ wurden in einem mit Platin ausgekleideten Hochdruckautoklaven bei 200 atü CO auf 250° erhitzt. 100 g des Reaktionsproduktes, das durch Verseifung und Extraktion der Seifenlösung mit Äther von polymeren Anteilen befreit war, wurden feinfraktioniert. Es fielen 27,4 g eines Gemisches von Trimethylessigsäure und Isovaleriansäure (Fraktion 1) als Vorlauf an, die Hauptfraktion bestand aus reiner Isovaleriansäure.

Tab. I. Carbonylierung von Olefinen in Gegenwart von Wasser

	Olefin	Wasser g	CO atü	Katalysator
1	Äthylen 100 atü	30	100	3 g $NiCl_2$[1]) 10 g Ni aus $Ni(CO)_4$
2	» 100 »	30	100	30 g Ni + 3 g CuJ[1])
3	» 100 »	36	100	13 g $Co(CO)_4$ + 0,5 g CoJ_2[1])
4	» 100 »	30	100	30 g Ni
5	» 60 »	30	48	30 cm^3 $Ni(CO)_4$
6	» 60 »	30	60	5 g Ni-Propionat
7	» 60 »	36	60	20 g $Co(CO)_4$
8	» 60 »	36	60	10 g $Fe(CO)_5$
9	Propylen 168 g in 100 g Tetrahydrofuran	70	50	20 cm^3 $Ni(CO)_4$
10	» »	70	50	20 cm^3 $Ni(CO)_4$ + 2 g NiJ_2
11	n-Octylen-1 224 g	70	200	15% Ni auf Kieselgel
12	n-Dodecylen-1 336 g	70	200	15% Ni auf Kieselgel
13	n-Octadecylen-1 250 g	70	200	10 g Ni aus $Ni(CO)_4$

	Temp. °	Dauer Stdn.	SZ	VZ	Produkt
1	230	—	738	755	Propionsäure
2	230	—	667	693	102,5 g 91,5-proc. Propionsäure
3	285	16	593	621	133 g Propionsäure
4	280	6	454	532	95,8 g Propionsäure rein
5	230	16	483	625	121 g Propionsäure
6	270	16	—	—	112,5 g Propionsäure
7	285	16	600	620	147 g Propionsäure
8	300	—	—	—	wenig Propionsäure
9	230	—	—	—	213 g n- und iso-Buttersäure (~1:1)[2])
10	230	—	—	—	n- und iso-Buttersäure (~1:1)[2])
11	285	15	247	261	84% Pelargon- + α-Methylheptancarbonsäure
12	285	15	73	85	28,4% Dodecancarbonsäure + α-Methyllaurinsäure
13	285	15	186	—	198 g α-Methylstearinsäure

[1]) Mit wenigen Ausnahmen, wie z. B. bei Isobutylen, ist bei der Carbonylierung olefinischer Kohlenwasserstoffe kein Zusatz von Halogeniden zum Katalysator notwendig.

[2]) Auch durch Anwesenheit von Halogeniden wird das Isomerenverhältnis der entstehenden Säuren nicht verändert.

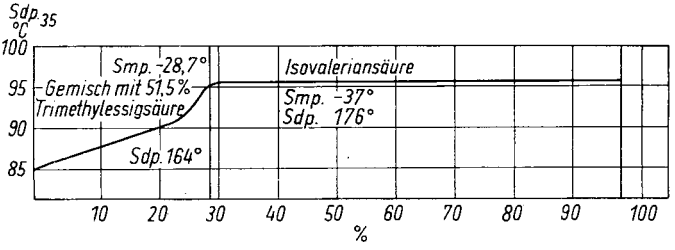


Fig. 1
Feinfraktionierung des Carbonylierungsproduktes von Isobutylen (Trimethylessigsäure und Isovaleriansäure)

Da sich die Fraktion 1 auch durch die Feinfraktionierung nur unvollkommen zerlegen ließ, wurde ihre genaue Zusammensetzung mit Hilfe der Schmelzpunktskurve des Systems Trimethylessigsäure/Isovaleriansäure ermittelt (s. Fig. 2).

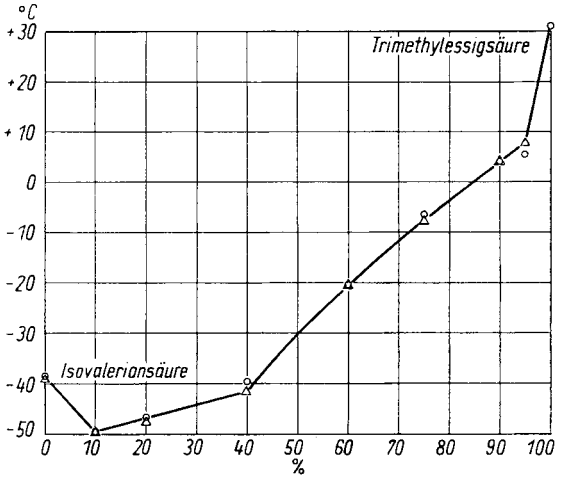


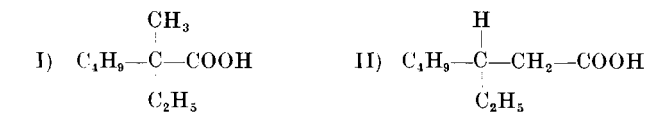
Fig. 2
Schmelzpunktskurve von Gemischen von Trimethylessigsäure und Isovaleriansäure

Fraktion 1 enthält 51,5% Trimethylessigsäure.
Bei der Carbonylierung von Isobutylen bilden sich demnach:

14,5% Trimethylessigsäure (Sdp. 164°; Schmp. 35°) und

85,5% Isovaleriansäure (Sdp. 176°; Schmp. —37°)

β) 2-Äthylhexen-1. 56 g 2-Äthylhexen-1, 46 g Äthylalkohol mit 5 g Raney-Nickel, 0,5 g NiJ_2, 0,05 g CuJ. Kohlenoxyddruck 100 atü, Reaktionstemperatur 270°, Versuchsdauer 36 Stunden. Erhalten: 48 g eines Säuregemisches (SZ 350, ber. $C_9H_{18}O_2$ 354). Das Säuregemisch besteht aus wenig Methyl-äthyl-butyl-essigsäure (I) und β-Äthyl-butyl-propionsäure (II).



γ) Carbonylierung von Isononylen (technisches Tripropylen). Unter den in Tab. I beschriebenen Bedingungen wurden aus 126 g Isononylen, 36 g H_2O, 30 cm³ $Ni(CO)_4$ und 3 g elementarem Jod 150 g Reaktionsprodukt (SZ 140, VZ 149,5) erhalten, das nach Abtrennung der unverändert gebliebenen Olefinmengen neben 4 g Rückstand eine Säure vom Sdp. 135—145°/13 (SZ gef. 317, ber. $C_{10}H_{20}O_2$ 325) enthielt.

Der Gesamtumsatz an technischem Tripropylen berechnet sich zu etwa 53%.

b) Carbonsäuren aus cyclischen Olefinen

200 g Cyclohexen, 50 g Wasser, 30 g $Ni(CO)_4$ wurden in der beschriebenen Weise bei 270° 15 Stunden der Einwirkung von Kohlenoxyd unterworfen. Aus dem Reaktionsprodukt (SZ 36, VZ 59) wurden nach Verseifung und Abtrennung des unveränderten Olefins 25 g Cyclohexancarbonsäure isoliert.

Sdp. 131—133°/22. SZ gef. 435, ber. $C_7H_{12}O_2$ 437.

Werden im obigen Ansatz statt 30 g $Ni(CO)_4$ 6 g Jodkalium und 20 g Nickel aus $Ni(CO)_4$ als Katalysator eingesetzt, so wird bei 77,5-proc. Umsatz ein Reaktionsprodukt erhalten (SZ 340), das bei der Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise in praktisch quantitativer Ausbeute reine Cyclohexancarbonsäure ergibt. — Über die Umsetzung von Cycloocten s. Liebigs Ann. Chem. **560,** 41 (1948).

c) Carbonsäuren aus Polyolefinen

α) Butadien. 108 g Butadien, 36 g Wasser und 64,4 cm³ $Ni(CO)_4$ (stöchiometrische Mengen). Versuchsdauer 16 Stunden, Temp. 170°, kein Kohlenoxyd aufgepreßt. 86 g des Reaktionsproduktes (VZ 196) wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift und die 50-proc. alkoholische Lösung mit Petroläther extrahiert, unverseifbare Anteile 13 g. Die wäßrig-alkoholische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Säure (65 g) isoliert und nach Verestern mit Methanol 60 g des erhaltenen Esters destilliert.

Sdp. 82— 90°/10	7 g	SZ 2,3	VZ 332	
Sdp. 90—105°/10	33 g	» 2,3	» 333	
Sdp. 105—160°/9	11 g	» 21,1	» 450	(enthält etwas
Rückstand	5 g	» 12,4	» 178,5	Dicarbonsäure)
$C_{10}H_{16}O_2$ ber. VZ 333				

Der gleiche Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen bei Zusatz von 118 g Tetrahydrofuran durchgeführt. Es ergaben sich aus 186 g Reaktionsprodukt nach Abtrennung des Unverseifbaren 105 g Säuren. 80 g davon wurden ohne vorhergehende Veresterung destilliert.

Sdp. 60—110°/1,2	6 g	SZ 256	VZ 286
Sdp. 110—160°/1,2	50 g	» 322	» 325
Sdp. 160—200°/1,2	0,4 g		
Sdp. 200—218°/1,2	15 g	» 400	» 411
Rückstand	8 g		

Fraktion 2 (50 g) wurde mit Methanol verestert und der Ester zweimal destilliert.

Sdp.	100—111°/18	4 g
Sdp.	112—114°/18	33 g (Analyse)
Sdp.	114—125°/18	4 g
Sdp.	125—132°/18	2 g
	Rückstand	0,5 g

$C_{10}H_{16}O_2$ (168,2)	Ber.	C 71,39	H 9,59	O 19,02	JZ	151	VZ	333
	Gef.	» 71,24	» 9,66	» 19,00	»	155	»	333

Es handelt sich um den Methylester einer Monocarbonsäure, die durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Vinylcyclohexen entstand.

Die Destillate der beiden Versuche mit Butadien enthielten neben Monocarbonsäure noch etwa 20% einer höhersiedenden Säure, die durch weitere Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an die noch vorhandene Doppelbindung entstanden war. Es wurde versucht, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und Anwendung von Kohlenoxyd unter Druck die Ausbeute an dieser Dicarbonsäure zu erhöhen.

118 g Butadien, 100 g Tetrahydrofuran, 50 cm³ $Ni(CO)_4$, 36 g Wasser und 2 g Hydrochinon. Kohlenoxyddruck 200 atü, Temp. 150°, Reaktionsdauer 15 Stdn. Das Reaktionsprodukt wurde mit alkoholischer KOH verseift, die alkalische Lösung vom kautschukähnlichen Rückstand abgetrennt und mit Salzsäure zerlegt. Die sich abscheidende organische Säure wurde isoliert, mit Kalilauge neutralisiert und die Lösung nach Zugabe des gleichen Volumens Alkohol mit Petroläther von unverseifbaren Anteilen befreit. Aus der alkoholischen Lösung wurden 83 g Säuren gewonnen, aus denen sich 12 g weiße Kristalle abschieden (SZ 448). 65 g des flüssigen Anteils wurden destilliert.

Sdp.	80—110°/24	2 g	VZ	472
Sdp.	110—150°/25	11 g	»	419
Sdp.	150—180°/25	8 g		
Sdp.	190—210°/2	30 g	»	502
	Rückstand	10 g		

Fraktion 4 (30 g) wurde mit Methanol verestert, zweimal fraktioniert destilliert und 12,5 g einer Fraktion Sdp. 170—175°/20 isoliert.

$C_{12}H_{20}O_4$ (228,3)	Ber.	C 63,1	H 8,83
	Gef.	» 64,8	» 8,97

Anscheinend enthielt die Säure noch geringe Anteile hochpolymerer Kohlenwasserstoffe.

Zum Nachweis, daß die Dicarbonsäure durch weitere Anlagerung von Kohlenoxyd entsteht, wurde die Monocarbonsäure mit Kohlenoxyd und Wasser unter den üblichen Bedingungen zur Umsetzung gebracht.

144 g Monocarbonsäure, 20 g Wasser, 50 cm³ $Ni(CO)_4$, 100 g Tetrahydrofuran. CO-Druck 200 atü, Versuchsdauer 16 Stunden.

Die Reaktionstemperatur mußte gegenüber den Versuchen mit Butadien selbst auf 280° erhöht werden, um eine Kohlenoxydaufnahme zu erreichen. 140 g des Reaktionsproduktes (VZ 434) wurden fraktioniert destilliert.

Sdp.	80—120°/0,2	12,5 g	SZ 175	VZ 356
Sdp.	120—140°/0,2	18,5 g	» 248	» 433
Sdp.	140—180°/0,4	9,0 g	» 278	» 503
Sdp.	180—200°/0,4	9,0 g	» 403	» 550
Sdp.	200—215°/0,4	58,0 g	» 434	» 500
	Rückstand	30,0 g	» 50,5	» 346

Auffallend sind die hohen Esterzahlen der einzelnen Fraktionen. Möglicherweise ist primär zum Teil eine Hydratisierung der Doppelbindung und bei entsprechender Stellung der OH-Gruppe zur Carboxylgruppe Lactonisierung eingetreten. Die theoretische SZ der Dicarbonsäure beträgt 560, die VZ des Lactons 363. Die Versuche wurden abgebrochen, das gesamte beträchtliche Versuchsmaterial ging verloren.

β) Diallyl (1,5-Hexadien)

1. 45 Teile Diallyl, 36 g Wasser und 25 g $Ni(CO)_4$ wurden in einem Rollautoklaven 15 Stunden auf 180° erhitzt und das Reaktionsprodukt destilliert. Im Destillat befanden sich 20% 2-Methyl-4-vinylbuttersäure-1.

2. Diallyl wurde mit Alkohol, Raney-Nickel und Kupferjodid bei ähnlichen Reaktionsbedingungen wie in den vorhergehenden Versuchen mit Kohlenoxyd umgesetzt. Aus dem Reaktionsprodukt konnte neben 45% polymerisierten Produkten eine Esterfraktion vom Sdp. 120—135°/14 mit VZ 480 isoliert werden. VZ des Dicarbonsäureesters 487.

Versuche mit Styrol, Zimtsäure und Zimtsäureestern sowie Vinylverbindungen (Acrylsäure, Vinylchlorid, Vinyläther) ergaben mit den beschriebenen Katalysatoren keine übersichtlichen Resultate. In den meisten Fällen konnte auf Grund ermittelter Säure- und Verseifungszahlen auf eine Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser geschlossen werden.

γ) Über die Umsetzung mit Cyclooctatetraen vgl. Liebigs Ann. Chem. **560**, S.92 (1948).

d) Carbonsäureester (mitbearb. von *H. J. Pistor* und *H. Schlenk*)

1. 56 g Dodecylen(-1), 40 g Äthanol, 7 g Eisessig und 3 g Nickelchlorid wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen, wie bei den freien Carbonsäuren beschrieben, bei 270° zur Umsetzung gebracht. Reaktionsprodukt (104 g) destilliert. Aus dem Reaktionsprodukt wurden 22,1 g Dodecancarbonsäure-äthylester vom Sdp. 120—125°/1,4 isoliert.

Aus dem Verseifungsprodukt des Esters wurde die entsprechende Menge α-Methyllaurinsäure Sdp. 167—168°/10 erhalten.

2. 200 g Octylen-1, 160 g Äthanol, 2 g Raney-Nickel und 4,7 g Nickeljodid. Druck 150 atü Kohlenoxyd, Reaktionstemp. 260—265°, Versuchsdauer 36 Stdn. Das Reaktionsprodukt ergab bei der Aufarbeitung durch Destillation, daß 25% des eingesetzten Äthanols zu Propionsäure und 12,5% zu Propionsäure-äthylester umgesetzt worden waren. Der Gesamtumsatz des Olefins betrug 74%. 76% der gebildeten Methylcaprylsäure lagen als freie Säure, 24% als Ester vor.

Die aus Versuchen mit Octylen isolierte Methylcaprylsäure (Sdp. 148—150°/24) wurde in Form ihres Nickelsalzes i. V. der trockenen Destillation unterworfen. Es wurde ein in Schuppen kristallisierendes Keton vom Schmp. 55—58° erhalten.

$C_{17}H_{34}O$ (254,4)	Ber.	C 80,24	H 13,5	Molgew. 254
	Gef.	» 80,59	» 13,6	» 245

Dasselbe Keton wurde beim Überleiten der Methylcaprylsäure in Dampfform über auf 420° erhitztes Thoriumoxyd erhalten.

Zum Vergleich wurde über die Malonester-Synthese aus n-Hexylbromid und Methylmalonsäurediäthylester α-Methylcaprylsäure (Sdp. 145°/22) dargestellt. Bei der trockenen Destillation ihres Thoriumsalzes wurde ein Keton vom Schmp. 47—49° erhalten, das mit dem obigen Keton einen Mischschmp. von 42—46° ergab. Die aus Octylen gewonnene Säure besteht demzufolge aus mehreren Komponenten.

3. 750 g Ceten-1 und 300 g Äthanol, 15 g Eisessig, 20 g Nickel (NiO red., und 15 g Nickeljodid. Druck 100 atü Kohlenoxyd, Reaktionstemp. 220—230°) Reaktionsdauer 47 Stunden.

Das Reaktionsprodukt enthielt größere Anteile an Propionsäure bzw. Propionsäureester, die durch Anlagerung von Kohlenoxyd an Äthanol entstanden waren. Aus dem entstandenen Fettsäureester wurde die Fettsäure wie üblich isoliert.

Sdp. 160—163°/1 550 g = 61% d. Th.

Nach längerem Stehen erstarrte das Fettsäuregemisch zu einer halbfesten Masse. Sowohl die flüssigen als auch die festen Anteile hatten SZ 204, ber. ($C_{17}H_{34}O_2$) 207.

4. 750 g Octadecylen-1, 300 g Äthanol, 15 g Nickeljodid, 15 g Eisessig. CO 100 atü, Reaktionstemp. 210° allmählich auf 250° gesteigert, Versuchsdauer 47 Stunden. Der entstandene Ester wurde wie üblich auf freie Fettsäure aufgearbeitet.

Sdp. 178—181°/0,3—0,4 750 g = 65% d. Th. SZ 184

Die Säure schied nach längerer Zeit feste Anteile (SZ 184) ab (28—30%), die nach dem Umkristallisieren aus Pentan einen Schmp. von 54° und SZ 189, ber. SZ 188 zeigten. Mischschmp. mit α-Methylstearinsäure (Schmp. 56°), dargestellt aus n-Hexadecylmethylmalonsäure-ester ergab keine Depression.

flüssige Anteile	Gef.	C 76,36	H 12,63	O 10,7
feste Anteile	Gef.	» 76,36	» 12,40	» 11,7
$C_{19}H_{38}O_2$ (298,5)	Ber.	» 76,45	» 12,83	» 10,72

Die zurückgewonnenen Olefine zeigten die gleiche Jodzahl wie das eingesetzte Octadecylen. Bemerkenswert ist, daß die erhaltenen Fettsäureester außerordentlich schwer verseifbar waren. Methanol statt Äthanol ergab unter gleichen Bedingungen geringere Ausbeuten (20—30%).

5. Der folgende Versuch gibt einen ungefähren Überblick über die Menge der Propionsäure, deren Ester und der freien Fettsäure, die durch Umesterung aus dem primär entstehenden Fettsäureester nach folgenden Gleichungen entstehen:

$$C_2H_5OH + CO \longrightarrow CH_3CH_2{-}COOH$$

$$C_2H_5OH + CH_3CH_2{-}COOH \longrightarrow CH_3CH_2{-}COOC_2H_5 + H_2O$$

$$C_{18}H_{37}COOC_2H_5 + CH_3CH_2{-}COOH \longrightarrow CH_3CH_2{-}COOC_2H_5 + C_{18}H_{37}COOH$$

250 g Octadecylen-1, 90 g Äthanol, 60 g Katalysator (15,9% Ni, 4,2% Cu und 6,8% J auf Kieselgel), hergestellt durch Tränken von Kieselgel mit einer ammoniakalischen Lösung von basischem Nickelcarbonat und CuJ und nachfolgende Reduktion mit H_2 bei etwa 270°, CO 200 atü; erhalten 385 g Reaktionsprodukt (SZ 37,4; VZ 69). 370 g Reaktionsprodukt enthielten 6,5 g Propionsäure und 11,8 g Propionsäure-äthylester, 43,7 g freie Methylstearinsäure, 182 g Methylstearinsäure-äthylester. Es ergibt sich folgende Versuchsbilanz:

Umsatz von Octadecylen zu α-Methylstearinsäure bzw. deren Ester 75% d. Th., freie Propionsäure 6,5 g = 4,5% des eingesetzten Alkohols, Propionsäure-äthylester 11,8 g = 10,7% des eingesetzten Alkohols.

19,3% des primär entstandenen α-Methylstearinsäure-äthylesters werden durch Umesterung mit Propionsäure in Propionsäure-äthylester und freie α-Methylstearinsäure umgesetzt.

6. 112 g Octylen-1, 5 cm³ $Ni(CO)_4$, 105 g Phenol, 1 g Jod. Temp. 270°, Versuchsdauer 12 Stunden, Druck 200 atü. Das Reaktionsprodukt (162 g) enthielt 61 g des Phenylesters eines Gemisches von Octancarbonsäure-1 und -2. Sdp. 156—158°/11.

$C_{15}H_{22}O_2$ (234,3) Ber. C 76,9 H 9,5 O 13,7 VZ 240
Gef. » 77,2 » 9,4 » 13,3 » 234

In nachfolgender Tab. II sind weitere Versuche zur Anlagerung von Alkohol und Kohlenoxyd an Octadecylen unter verschiedenen Versuchsbedingungen aufgeführt.

Tab. II. Carbonylierung von n-Octadecylen-1 in Gegenwart von Alkoholen

	Olefin (C_{18}) g	Katalysator	Alkohol g	Temp. °	Dauer Stdn.	Gesamtumsatz %	aus Olefin: % Säure	aus Olefin: % Ester	aus Alkohol: % Säure	aus Alkohol: % Ester
1	25	18,7 g CuJ 12,5 g Raney-Ni	90 C_2H_5OH	270	36	93,5	13,6	86,4	2,1	26,5
2	250	25,0 g Raney-Ni 37,4 g CuJ	90 CH_3OH	270—280	13	82,5	80,0	20,0	22,5	12,3
3	250	60,0 g Katalysator*)	90 C_2H_5OH	270	36	82,5	16,6	83,4	32,5	35,5
4	250	18,7 g CuCl 25,0 g Raney-Ni	90 CH_3OH	275—280	36	74,0	—	—	—	—
5	1000	15,6 g NiJ_2	190 C_2H_5OH	220	37	45,0	27,0	73,0	16,8	23,8
6	500	12,0 g NiJ_2	900 C_2H_5OH	220—240	20	21,6	29,0	70,0	3,34	12,2
7	1500	50,0 g NiJ_2	400 CH_3OH	230	46	34,0	75,0	25,0	29,2	—
8	1000	30,0 g $Ni(CO)_4$	360 CH_3OH	240	14	74,0	5,5	94,5	0,6	25,0
9	75	3,0 g $Ni(CO)_4$	25 C_2H_5OH	260—270	21	53,4	7,3	92,7	1,5	28,0**)
10	750	12,0 g CaJ_2	140 C_2H_5OH	250	30	38,0	48,0	52,0	35,0	14,5

*) 18,2% Ni, 0,7% Cu, 2,4% J auf Kieselgel.
**) Der nicht umgesetzte Alkohol enthielt beträchtliche Mengen Acetaldehyd, so zeigten die Destillate des zurückgewonnenen Alkohols beträchtliche Carbonylzahlen von 898 und 743, ber. für C_2H_4O: 1270.

Nebenreaktionen

a) Konvertierung ($CO+H_2O \longrightarrow CO_2+H_2$)

Zur Untersuchung des Umfangs dieser Nebenreaktion wurde bei 285° Nickelcarbonyl bzw. Nickelmetall verschiedenartiger Herstellung mit unterschiedlichen Wassermengen in An- oder Abwesenheit von Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck behandelt. Die Versuche wurden in mit Kupfer ausgekleideten Rollautoklaven in der gleichen Weise durchgeführt wie die Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser unter erhöhtem Druck.

Bei diesen Serienversuchen zeigte sich, daß Nickelcarbonyl unter den Reaktionsbedingungen (285°, 100 atü CO) die Konvertierungsreaktion nur in untergeordnetem Maße katalysiert (Zusammensetzung des Restgases im Mittel: 84% CO, 8% H_2, 4% CO_2), was auch mit unseren Beobachtungen bei den Versuchen mit Olefinen übereinstimmt. Hingegen konvertiert metallisches Nickel (Nickel aus Carbonyl oder Nickelgrieß) sehr stark (bis zu 25% CO_2 im Restgas).

Nickelpulver aus Carbonyl bildete auch in Abwesenheit von Kohlenoxyd mit Wasser unter Druck Kohlensäure und Wasserstoff, wohl deshalb, weil es noch Kohlenoxyd okkludiert enthält.

Auffallend ist, daß bei allen Versuchen der Wasserstoffgehalt des Restgases den Kohlensäuregehalt übersteigt, vermutlich infolge teilweiser Umsetzung des feinverteilten Nickels mit Wasser zu Nickelhydroxyd und Wasserstoff.

Zuweilen wurde auch die Bildung von Kohlenwasserstoffen beobachtet.

Zwecks weitgehender Ausschaltung der Konvertierungsreaktion bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Olefine ist also die Anwesenheit von metallischem Nickel möglichst zu vermeiden.

Um zu prüfen, inwieweit das Material der Autoklavenwandung und das Trägermaterial von Katalysatoren die Konvertierungsreaktion beeinflussen kann, wurden einige Versuche mit Crackolefin, Nickelcarbonyl, Wasser und Kohlenoxyd durchgeführt, bei denen der Autoklav mit Glas-, Quarz-, Porzellan-, Aluminium- und Kupferringen gefüllt war. Dabei ergab sich, daß nur Glas (vermutlich wegen seines Alkaligehalts) eine erhebliche CO_2-Bildung (bis zu 85%) bewirkte, auffallenderweise unter fast völligem Verschwinden des Wasserstoffs, der offenbar zur Hydrierung des Olefins verbraucht wurde.

b) Hydrierung des Olefins, Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, Entstehung von Aldehyden

Die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoff ist durch die Konvertierungsreaktion von Wasser und Kohlenoxyd in Gegenwart von Nickel gegeben. Es war von Interesse, den Verlauf der Carbonylierung auch in Anwesenheit von zugesetztem Wasserstoff zu untersuchen.

In einer Reihe von Versuchen wurden Olefine unter den bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser angewandten Reaktionsbedingungen der Einwirkung von Wasserstoff in An- oder Abwesenheit von Wasser und im Gemisch mit Kohlenoxyd unterworfen.

Crackolefine wurden in Gegenwart von Nickel aus $Ni(CO)_4$ und in einigen Versuchen mit weiterem Zusatz von Fettsäure oder Kupfer (auf Kieselgel), unter 20—100 atü Wasserstoff oder 20 atü Wasserstoff + 80 atü Kohlenoxyd 15 Stdn. bei 285° umgesetzt.

Es zeigt sich, daß unter den Reaktionsbedingungen, selbst bei beträchtlichem Wasserstoffgehalt im Kohlenoxyd, verhältnismäßig geringe Anteile des eingesetzten Olefins hydriert werden. Es entstehen auch nur wenig aldehydische Produkte durch Anlagerung von Wasserstoff und Kohlenoxyd, wie die Carbonylzahlen der Rückstände der unverseifbaren Anteile des Reaktionsproduktes zeigen, die nur bei den Versuchen mit H_2+CO höhere Werte (25—40) erreichen.

e) Carbonsäureanhydride

Propionsäureanhydrid aus Propionsäure, Äthylen und Kohlenoxyd. In einem mit Kupfer ausgekleideten Rollautoklaven wurden 74 g Propionsäure, 10 g Ni-Pulver aus $Ni(CO)_4$ eingefüllt, 60 atü Äthylen und dann 60 atü Kohlenoxyd aufgepreßt und auf 230° erhitzt. Hierbei trat eine schnell verlaufende Reaktion ein, erkennbar an starker Druckabnahme. Durch laufendes Nachpressen von Kohlenoxyd wurde der Druck auf ~ 200 atü konstant gehalten, bis nach etwa 6 Stunden keine Druckabnahme mehr erfolgte. Erhalten wurden 120 g Reaktionsprodukt (SZ 450, VZ 765); das Restgas im Autoklaven enthielt 2,2% CO_2 und weniger als 0,5% H_2.

100 g des Reaktionsproduktes wurden der Destillation unterworfen und ergaben ein Destillat vom Sdp. 135—170°, das 52% Propionsäureanhydrid neben 48% Propionsäure enthielt.

				Propionsäure %	Anhydrid %
Sdp. 135—147°/760	5 g	SZ 478	VZ 672	88,7	—
Sdp. 147—157°	20 g	» 510	» 770	87,5	12,5
Sdp. 157—165°	30 g	» 480	» 825	35,0	65,0
Sdp. 165—170°	32 g	» 435	» 832	28,0	72,0
Rückstand	10 g	» 163	» 409	54,0	—
	97 g			48,0	52,0

Bestimmung von Säure und Anhydrid durch VZ (graphische Auswertung) sowie Methylatmethode.

74 g Propionsäure und 10 g $Ni(CO)_4$ wurden unter den gleichen Bedingungen wie oben mit einem Äthylen-Kohlenoxyd-Gemisch behandelt. Erhalten 108 g Reaktionsprodukt (SZ 537, VZ 810). Das im Autoklaven verbliebene Restgas enthielt weniger als 0,5% CO_2 und 1,2% H_2 neben unverändertem CO. 105 g des Reaktionsproduktes wurden der fraktionierten Destillation unterworfen.

Das Destillat bestand zu 70% aus Propionsäureanhydrid neben 30% Propionsäure.

Die gleichen Ergebnisse wurden bei Anwendung von 5 g Nickelpropionat an Stelle von Ni oder $Ni(CO)_4$ erhalten. Bei Erhöhung der Reaktionstemp. auf 270° bildet sich nur wenig mehr Anhydrid.

Propionsäureanhydrid aus Äthylen, Kohlenoxyd und Wasser. Auf ein Gemisch von 18 g Wasser und 10 g Nickelpulver aus $Ni(CO)_4$ wurden in einem Rollautoklaven von 900 cm³ Inhalt 70 atü Äthylen sowie anschließend 70 atü Kohlenoxyd aufgepreßt und auf 230° erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgte rasche Druckabnahme; durch stündliches Nachpressen von Kohlenoxyd wurde der Druck auf ~ 200 atü konstant gehalten. Reaktionsdauer etwa 4 Stunden. 65 g des Reaktionsproduktes (SZ 578, VZ 763) wurden fraktioniert destilliert. Das Destillat bestand aus 60% Propionsäure und 40% Anhydrid.

Tab. III

Weitere Versuche zur Herstellung von Propionsäure und Propionsäureanhydrid

Katalysator	Wasser g	Äthylen atü	CO atü	Temp. °	Reaktionsprodukt Menge g	Propionsäure %	Anhydrid %
10 g Ni aus $Ni(CO)_4$	30	70	70	230	170	60	40
20 cm³ $Ni(CO)_4$	30	60	48	230	155 (20 g Ni-Propionat)	62	38
5 g Ni-Propionat	20	70	50	250	80	60	40

Zur Ermittlung der günstigsten Reaktionstemperatur für die Bildung von Propionsäureanhydrid wurde eine Reihe von Versuchen im Temperaturbereich von 200—250° durchgeführt.

Es wurden jeweils 30 g Wasser und 5 g Nickelpropionat in einen mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven eingefüllt, 60 atü Äthylen und 60 atü Kohlenoxyd aufgepreßt und nach Erreichung der Reaktionstemperatur laufend Kohlenoxyd

nachgepreßt. Die Reaktionsdauer eines Versuches betrug etwa 10 Stunden. Der Umsatz wurde aus Säure- und Verseifungszahl errechnet.

Temp. °	SZ	VZ	% Propionsäure
200	48,8	54,3	7,2
215	38,4	50,5	6,7
220	110,5	118,5	15,7
230	322,0	335,0	44,3
245	325,0	355,0	47,0

Das Reaktionsprodukt aus einem Versuch bei 250° (SZ 698, VZ 745) wurde bei Normaldruck destilliert. Es enthielt neben geringen Mengen Neutralteilen 83% Propionsäure und etwa 17% Anhydrid.

Die Bildung der Propionsäure aus Äthylen und Kohlenoxyd erfolgt somit erst oberhalb 240—250° mit größerer Geschwindigkeit. Hingegen (s. vorhergehender Vers.) bildet sich Propionsäureanhydrid aus Propionsäure und Äthylen bereits bei 230° mit großer Reaktionsgeschwindigkeit.

II. Umsetzung substituierter Olefine (ungesättigte Carbonsäuren, ungesättigte Alkohole u. a.) mit CO und H_2O

a) Dicarbonsäuren aus ungesättigten Carbonsäuren

α) *Undecylensäure*

1. 184 g Undecylensäure — Temp. 170°
   36 g Wasser — CO 200 atü
   60 g $Ni(CO)_4$ — Versuchsdauer 15 Stunden

Das Reaktionsprodukt (SZ 329, VZ 359) enthielt:
55% Dodecandisäure entspr. einem Umsatz von 44% d. Th.,
40% unveränderte Undecylensäure,
5% Rückstand.

Sdp. der reinen Dicarbonsäure 210—215°/2,5; Schmp. 123,5—124,5°.
$C_{12}H_{22}O_4$ (230,3) Ber. C 62,58 H 9,63 O 27,79 SZ 487
Gef. » 62,63 » 9,56 » 27,70 » 483
Mischschmp. mit Dodecandisäure-1,12 124,5°.

2. 300 g Undecylensäure — Temp. 280°
   36 g Wasser — CO 200 atü
   30 g $Ni(CO)_4$ — Versuchsdauer 16 Stunden

Das Reaktionsprodukt (SZ 387, VZ 423) enthielt 68% Dicarbonsäure, entsprechend einem Umsatz von 54% d. Th., neben unveränderter Undecylensäure und 6% Rückstand.

3. 92 g Undecylensäure — Temp. 270°
   36 g Wasser — CO 200 atü
   20 g Katalysator (20% Kobalt auf Kieselgur) — Versuchsdauer 16 Stunden

Im Reaktionsprodukt befanden sich 70% Dicarbonsäure, entsprechend einem Umsatz von 55% d. Th., neben unveränderter Undecylensäure und 9% Rückstand.

Undecylensäureäthylester

90 g Undecylensäureäthylester, Sdp. 120—125°/3
37 g Äthanol — Temp. 270°
10 g Nickelpulver aus $Ni(CO)_4$ — CO 200 atü
3 g CuJ — Versuchsdauer 16 Stunden

Das Umsetzungsprodukt enthielt 47 g Dodecandisäure-diäthylester, entsprechend einem Umsatz von 40% d. Th. neben 46 g unverändertem Undecylensäureester. Rückstand 5%.

Sdp. des reinen Diäthylesters 160—165°/1,5.

$C_{16}H_{30}O_4$ (286,4)	Ber.	C 67,1	H 10,56	O 22,35
	Gef.	» 66,9	» 10,29	» 22,70

Versuche zur direkten Darstellung von Dodecandisäureanhydrid

12 g Undecylensäure und 30 g $Ni(CO)_4$ wurden in einem Rollautoklaven unter einem konstanten CO-Druck von 200 atü auf 230° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde direkt destilliert.

Sdp. 150—153°/1,7	13 g	SZ 294	VZ 304
Rückstand	76 g		

Der wachsartige Rückstand wurde mit abs. Äther aufgenommen, vom unlöslichen Teil abfiltriert und das Filtrat nach Abdampfen des Äthers destilliert.

Sdp. 140—160°/2	3,5 g	SZ 304	VZ 315
Sdp. 160—200°/2	2,0 g	» 317	» 357
Sdp. 200—217°/1,8	11,0 g	» 450	» 477
Sdp. 217—264°/1,8	2,2 g	» 301	» 363
Rückstand	4,0 g	» 16	» 218

Der in Äther unlösliche Teil wurde mit Salzsäure erwärmt, mit Äther extrahiert und der Extraktionsrückstand destilliert.

Sdp. 140—200°/2	2,5 g	SZ 309	VZ 313	
Sdp. 200—225°/2	10,0 g	» 450	» 468	
Rückstand	3,4 g			
$C_{12}H_{22}O_4$ (230,3)	Ber.	C 62,58	H 9,63	
	Gef.	» 63,70	» 9,63	

Die untersuchte Fraktion bestand aus Dodecandisäure. Der Versuch zeigt, daß kein destillierbares Anhydrid vorliegt. Es ist anzunehmen, daß ein Kettenpolymeres entstanden war, aus dem sich durch Umanhydrisierung mit nicht umgesetzter Undecylensäure freie Dodecandisäure gebildet hat.

β) *Ölsäure*

1. 300 g techn. Ölsäure — Temp. 270°
   50 g Wasser — CO 200 atü
   50 g $Ni(CO)_4$ — Versuchsdauer 16 Stunden
   8 g NiJ_2

Reaktionsprodukt aus 4 Versuchen (1250 g) enthält:

800 g Nonadecandisäure-1,10 bzw. -1,11 = 70%,
320 g Monocarbonsäuren (Ölsäure, Oxystearinsäure, Stearinsäure),
etwa 50 g Rückstand

Die reine Dicarbonsäure siedet bei 235—240°/1,3 und stellt ein zähflüssiges Öl dar, das bei längerem Stehen schmalzartig erstarrt. Die abgetrennten kristallinen Anteile zeigen einen Schmp. um 46°.

$C_{19}H_{36}O_4$ (328,5)	Ber.	C 69,47	H 11,05	O 19,48	SZ 341
	Gef.	» 69,33	» 11,03	» 19,50	» 339

Die Monocarbonsäurefraktion zeigte erhebliche OH-Zahlen, z. B. 159.

$C_{18}H_{36}O_3$ (Oxystearinsäure) Ber. OH-Zahl 186,5

Diese Fraktionen enthielten demnach bis zu 80% Oxystearinsäure, die unter den Reaktionsbedingungen durch Hydratisierung der Doppelbindung der Ölsäure entstanden war.

2. Versuchsansatz wie unter 1., jedoch ohne Zusatz von Nickeljodid. Das Reaktionsprodukt (SZ 295, VZ 302) enthielt 70% Dicarbonsäure. Größere Mengen der Dicarbonsäure wurden mit gutem Erfolg durch Vakuum-Wasserdampfdestillation bei 0,2—0,5 mm fraktioniert.

Heptadecandinitril-1,9 bzw. -1,8. Das erhaltene Dicarbonsäuregemisch wurde im Ammoniakstrom über einen Phosphorsäure-Kieselgel-Katalysator bei 350—380° in die entsprechenden Dinitrile übergeführt. Sdp. 208—210°/1,2.

$C_{19}H_{34}N_2$	Ber.	C 78,6	H 11,80	N 9,64
	Gef.	» 78,6	» 11,97	» 9,93

Nonadecandiamin-1,9 bzw. -1,8. 100 g Heptadecandinitril und etwa 25 g Ammoniak wurden mit 10 g Raney-Nickel in einem V2A-Schüttelautoklaven von 250 cm³ Inhalt bei 150° unter 200 atü Wasserstoff hydriert. Versuchsdauer 6 Stunden. Das Hydrierungsprodukt siedete bei 180°/1,5.

$C_{19}H_{42}N_2$ (298,5)	Ber.	C 76,43	H 14,18	N 9,38
	Gef.	» 76,77	» 13,80	» 9,22

Anlagerung von Kohlenoxyd und Alkohol an Ölsäureester

300 g Ölsäuremethylester	Temp. 280°
60 g Methanol	CO 200 atü
60 cm³ Nickelcarbonyl	Versuchsdauer 16 Stunden

Das Reaktionsprodukt enthielt 36% Heptadecandicarbonsäuredimethylester vom Sdp. 195—196°/1.

$C_{21}H_{40}O_4$ (356,5)	Ber.	C 70,7	H 11,31	O 17,95	VZ 314
	Gef.	» 71,1	» 11,40	» 17,80	» 305

Die gleichen Ergebnisse wurden mit technischem Ölsäureäthyl- und -n-butylester erhalten.

b) Oxysäuren bzw. Lactone aus ungesättigten Alkoholen

Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Allylalkohol

380 g Allylalkohol, 130 g Wasser und 45 cm³ $Ni(CO)_4$ wurden in einem mit Kupfer ausgekleideten Rollautoklaven unter 200 atü CO auf 220° erhitzt und der CO-Druck während der Versuchsdauer von 16 Stunden auf 200 atü konstant gehalten. Vom Reaktionsprodukt wurde $Ni(CO)_4$ und nicht umgesetzter Allylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit alkoholischer KOH verseift und die alkalische Lösung mit Äther von Neutralteilen befreit. Die alkalische Lösung wurde angesäuert und der daraus gewonnene, die Carbonsäuren enthaltende Ätherextrakt nach Verdampfen des Äthers mit Natriumbicarbonat neutralisiert und zur Entfernung von Lactonen abermals mit Äther extrahiert (Lsg. I). Aus der Bicarbonatlösung wurden durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther die Carbonsäuren isoliert (Lsg. II).

Der Rückstand von Ätherlösung I wurde destilliert.

Sdp.	100—140°/25	7 g	SZ 74	VZ 290	Fraktion 1
Sdp.	140—180°/25	7 g	» 66,8	» 248	» 2
	Rückstand	25 g	polymer		

Der Rückstand von Ätherlösung II ergab folgende Fraktionen:

Sdp.	60— 90°/25	20 g	SZ 216	VZ 258	Fraktion 1a
Sdp.	90—120°/25	58 g	» 430	» 527	» 2a
Sdp.	120—190°/25	28 g	» 270	» 376	» 3a
	Rückstand	150 g	» 141	» 310	zähes Harz.

Aus Fraktion 2a wurden 26 g einer kristallinen Substanz isoliert, die nach Umkristallisieren aus Wasser bei 73° schmilzt (Mischschmp. mit Crotonsäure unverändert). Fraktion 1 und 2 wurden mit den flüssigen Anteilen von Fraktion 2a

vereinigt, mit Natriumbicarbonat neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die Bicarbonatlösung ergab nach dem Ansäuern noch weitere 16 g Crotonsäure. Der Rückstand der Ätherlösung, der die zu erwartenden Lactone enthalten mußte, wurde in folgende Fraktionen zerlegt:

Sdp.	bis 80°/25	3 g	SZ 28	VZ 330
Sdp.	80—120°/25	5 g	» 42	» 420
Sdp.	120—160°/25	5,5 g	» 53	» 366
	Rückstand	3 g		

Nach den Verseifungszahlen kann man annehmen, daß Lactone vorliegen, deren Konstitution jedoch nicht näher untersucht wurde.

Eine Reihe weiterer Versuche mit Allylacetat ergab bei der Anlagerung von CO und Wasser bzw. Alkohol die gleichen Resultate, wobei Spaltung bzw. Umesterung zu Essigsäureäthylester eintrat.

Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Allylcarbinol

50 g Allylcarbinol, 25 g Wasser, 30 cm³ $Ni(CO)_4$ wurden in einem mit Kupfer ausgekleideten Rollautoklaven auf 170° erhitzt. Versuchsdauer 16 Stdn. Das Reaktionsprodukt zeigte unter Normaldruck folgende Siedegrenzen:

Sdp.	80—100°	9,0 g	SZ 2,1	VZ 42
Sdp.	100—115°	5,0 g	» 4,4	» 85
	Rückstand	35,0 g		

Der Rückstand wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, angesäuert, extrahiert und der Extraktionsrückstand destilliert.

Sdp.	56— 95°/19	3,5 g	SZ 32	VZ 467	Fraktion	1
Sdp.	95—100°/19	15,0 g	» 13,8	» 525	»	2
Sdp.	100—120°/19	3,0 g	» 32,5	» 550	»	3
Sdp.	120—150°/19	2,5 g	» 70,0	» 428	»	4
Sdp.	150—195°/19	4,0 g	» 174,0	» 411	»	5
	Rückstand	4,0 g	» 274,0	» 431	»	6

Die zweite Fraktion wurde nochmals destilliert.

Sdp.	85— 90°/18	1,5 g	SZ 6,0	VZ 352	Fraktion	1a
Sdp.	90— 92°/18	10,0 g	» 10,0	» 540	»	2a
Sdp.	92—100°/18	1,5 g	» 27,0	» 502	»	3a
	Rückstand	0,5 g				

Hydrazid aus Fraktion 2a, Schmp. 93—94°.

$C_5H_{12}O_2N_2$ (132,2)	Ber.	C 45,43	H 9,15	N 21,19
	Gef.	» 45,25	» 8,80	» 21,20

Keine Schmp.-Depression mit dem Hydrazid von synthetisch hergestelltem α-Methylbutyrolacton (α-Methyl-γ-oxybuttersäurehydrazid).

Bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs bei 170° mit Kohlenoxyd unter Druck (Gesamtdruck 200 atü) konnte keine nennenswerte Bildung von Lacton festgestellt werden. Sobald jedoch die Reaktionstemperatur auf 280° erhöht wurde, trat CO-Anlagerung ein. Dieses Verhalten erklärt sich aus dem Gleichgewicht $Ni(CO)_4 \rightleftarrows Ni + 4CO$. Beim Arbeiten ohne höheren CO-Druck wird das Gleichgewicht nach der Zerfallseite hin verschoben, das freiwerdende Kohlenoxyd kann sich an die Olefindoppelbindung anlagern. Bei hohen Kohlenoxyddrucken wird jedoch der Zerfall des Nickelcarbonyls verhindert, die Anlagerung von CO kann nicht eintreten. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 280° tritt auch unter hohen Kohlenoxyddrucken ein teilweiser Zerfall von Nickelcarbonyl und damit Bildung von Lacton ein.

148 g Allylcarbinol, 50 g Wasser und 50 g $Ni(CO)_4$ wurden unter 100 atü CO in einem Autoklaven auf 170° erhitzt (Versuchsdauer 16 Stunden) und das Reaktionsprodukt bei Normaldruck direkt destilliert.

Sdp.	90—100°	125 g	SZ 2,3	VZ	4,4
	Rückstand	19 g	» 20,0	»	39,0

Nur der Rückstand enthielt geringe Lactonmengen.

Der Versuch wurde mit der gleichen Menge $Ni(CO)_4$ und Wasser bei 280° unter gleichen Bedingungen nochmals durchgeführt und 175 g des Reaktionsproduktes (SZ 166,5; VZ 393) destilliert.

Sdp.	40— 90°/18	36 g	SZ 154	VZ	201	% Lacton	35
Sdp.	90— 95°/18	50 g	» 296	»	560	»	100
Sdp.	95—110°/18	27 g	» 131	»	527	»	94
Sdp.	110—130°/18	9 g	» 155	»	440	»	78
	Rückstand	50 g	» 165	»	306	»	54

Insgesamt errechneten sich 122 g Lacton, davon 88 g niedrigsiedende, 34 g höhersiedende bzw. polymere Lactone.

Aus der niedrigsiedenden Lactonfraktion ließ sich nach nochmaliger Destillation unter 20 mm bei 95—97° das reine Lacton isolieren.

$C_5H_8O_2$ (100,1)	Ber.	C 59,98	H 8,05	O 31,96
	Gef.	» 59,70	» 8,30	» 32,00

Das Hydrazid schmilzt bei 94—95° und gibt mit dem Hydrazid aus α-Methylbutyrolacton (94°) keine Depression.

Aus den polymeren Anteilen wurde nach dem Verseifen mit Kalilauge und Ansäuern das monomere Lacton mit Äther extrahiert. 20 g des Ätherrückstandes ergaben bei der Destillation:

Sdp.	80— 95°/27	8,0 g	SZ 103	VZ	533
Sdp.	95—100°/27	5,0 g	» 40	»	550
Sdp.	100—120°/27	3,3 g	» 35	»	520
	Rückstand	5,0 g	» 184	»	370

Die höhersiedenden Lactonfraktionen waren stets von polymeren Anteilen begleitet, die anscheinend beim Erhitzen des Allylcarbinols entstehen.

Aus Fraktion 2 und 3 wurde ein Hydrazid, Schmp. 106—107° (nach zweimaligem Umkristallisieren), erhalten.

$C_5H_{12}O_2N_2$ (132,2)	Ber.	C 45,43	H 9,15	N 21,19
	Gef.	» 45,24	» 9,15	» 21,16

Der Mischschmelzpunkt mit dem Hydrazid aus δ-Valerolacton blieb unverändert.

Nach diesem Befund kann man annehmen, daß der niedrigsiedende Lactonanteil (65—70%) aus α-Methylbutyrolacton, der höhersiedende aus dem isomeren δ-Valerolacton besteht. Tatsächlich polymerisierten die reinen Destillate der hochsiedenden Lactonfraktion im Gegensatz zu der niedriger siedenden nach kurzer Zeit.

Zur Feststellung des Anteiles des Reaktionsproduktes an α-Methylbutyrolacton und δ-Valerolacton wurden folgende Versuche durchgeführt.

1. 148 g Allylcarbinol (2 Mol) — Temp. 170°
   50 g Wasser — Dauer 20 Stunden
   50 g $Ni(CO)_4$
   Autoklav mit Kupfer ausgekleidet.

Das Reaktionsprodukt hatte SZ 29,5, VZ 355. 100 g ergaben bei der Destillation:

Sdp.	90—120°/760	24,0 g	SZ 10	VZ 126	g Lacton	5,4
Sdp.	60— 80°/20	5,0 g	» 11,5	» 298	»	2,6
Sdp.	80— 90°/20	5,5 g	» 13,0	» 381	»	3,8
Sdp.	90— 95°/20	33,0 g	» 9,0	» 526	»	31,0
Sdp.	95— 97°/20	12,0 g	» 5,0	» 544	»	11,7
Sdp.	97—100°/20	2,0 g	» 4,0	» 504	»	1,8
Sdp.	106—140°/20	5,0 g	» 45,0	» 430	»	3,8
	Rückstand	7,0 g	» 30,0	» 88	»	1,1

2. Der gleiche Versuch wurde unter Zusatz von 5 g Nickeljodid durchgeführt 70 g des Reaktionsproduktes ergaben bei der fraktionierten Destillation:

Sdp.	96—110°/760	21,0 g	SZ 5	VZ 57,5	g Lacton	2,0
Sdp.	60— 80°/8	13,0 g	» 4	» 507,0	»	11,8
Sdp.	80—90°/8	32,0 g	» 4	» 548,0	»	31,4
Sdp.	90—105°/8	5,0 g	» 5	» 515,0	»	4,6
Sdp.	105—130°/8	7,0 g	» 12	» 410,0	»	5,1
Sdp.	130—160°/8	7,0 g	» 18	» 366,0	»	4,6
	Rückstand	5,0 g				

Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasser auf Oleylalkohol

134 g Oleylalkohol (JZ 79), 30 g Wasser, 30 cm³ $Ni(CO)_4$ wurden in einem Rollautoklaven unter 100 atü CO-Druck 16 Stunden auf 270° erhitzt. Eine Abnahme des CO-Druckes war kaum festzustellen. Das Reaktionsprodukt hatte SZ 3 und VZ 20. Das gleiche Resultat wurde bei zweimaliger Wiederholung beobachtet. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 320° stieg die SZ auf 10, die VZ auf 30.

Das Reaktionsprodukt aus diesem Versuch wurde zur Spaltung der Nickelseifen mit Salzsäure ausgeschüttelt, in Äther aufgenommen und 110 g fraktioniert destilliert.

Sdp.	145—170°/1	45,0 g	SZ 3,3	VZ 6,6
Sdp.	170—200°/1	15,0 g	» 11,7	» 14,5
Sdp.	200—260°/1	26,0 g	» 17,4	» 37,1
	Rückstand	17,0 g	» 5,3	» 55,0

Ähnlich waren die Ergebnisse bei weiteren Versuchen. Die Fraktionen über 200° aus mehreren Versuchen sowie die Rückstände wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift und durch Ausschütteln mit Petroläther von den unverseifbaren Anteilen (Oleylalkohol) befreit. Die wäßrig-alkalische Lösung ergab nach Ansäuern und Ausäthern einen Rückstand mit SZ 94,6 und VZ 161. Die zu erwartende 3-n-Nonyl-10-oxycaprinsäure bzw. 2-n-Octyl-11-oxyundecansäure hat SZ 178. Die Reindarstellung der Oxycarbonsäure wurde nicht weiter verfolgt. Anscheinend liegt sie, wie sich aus der hohen EZ ergibt, zum Teil als Lacton vor (VZ 189).

Weitere Umsetzungen von olefinischen Verbindungen mit Kohlenoxyd und Wasser

Bei den nachfolgenden Versuchen handelt es sich nur um Orientierungsversuche, die infolge der Kriegs- und Nachkriegsereignisse unterbrochen wurden.

1. *Methylvinylketon.* 86 g Methylvinylketon, 25 g Wasser, 50 g $Ni(CO)_4$ wurden unter 100 atü CO in einem Rollautoklaven 16 Stunden auf 230° erhitzt.

74 g Reaktionsprodukt wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift, und die Säure nach Ansäuern durch Ätherextraktion isoliert: 28 g. Der Extraktionsrückstand zeigte SZ 304 und VZ 369, ber. für Lävulinsäure ($C_5H_8O_3$) 482.

Bei Versuchen, die Säure mit Äthanol (HCl-Strom) zu verestern, trat bei der Aufarbeitung Verharzung ein. Es hatte sich anscheinend nicht die zu erwartende Lävulinsäure gebildet. Die isomere verzweigte Säure, die Methylacetessigsäure mußte schon bei der Aufarbeitung gespalten werden. Ein Versuch bei 170° ohne Anwendung von Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck ergab ein Reaktionsprodukt mit SZ 12 und VZ 56. Anscheinend lag die entstandene Säure in Lactonform vor.

2. *Dihydrofuran.* 140 g Dihydrofuran, 50 g Wasser, 60 g $Ni(CO)_4$ wurden unter 100 atü CO auf 210° erhitzt. Versuchsdauer 16 Stunden. Das Reaktionsprodukt hatte SZ 8,5, VZ 40,8. 110 g wurden verseift, die unverseifbaren Anteile mit Petroläther abgetrennt. Die alkalische wäßrige Lösung ergab nach dem Ansäuern und Ausäthern nur einen geringen Ätherrückstand mit SZ 122 und VZ 177 (ber. für Tetrahydrofurancarbonsäure VZ 482).

Bei der Wiederholung des Versuches bei 270° unter Zusatz von 1 g Nickeljodid ergab sich ein Reaktionsprodukt mit SZ 101 und VZ 268. Nach Veresterung mit Äthanol zeigte der Rohester SZ 31 und VZ 178. Bei der Destillation ließen sich folgende Fraktionen isolieren:

Sdp. 60—100°	SZ 24	VZ 343	(VZ ber. Tetrahydrofuran-
Sdp. 100—160°	» 41	» 264	carbonsäureäthylester 388)
Sdp. 160—210°	» 27	» 213	

III. Umsetzung von Olefinen mit CO und anderen Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff

a) Anlagerung von Kohlenoxyd und Äthylenglykol

125 g Octylen-1, 90 g Äthylenglykol, 90 g $Ni(CO)_4$ und 1 g Nickeljodid wurden in einem Rollautoklaven unter 100 atü Kohlenoxyd 36 Stunden auf 255° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Salpetersäure ausgewaschen, getrocknet und destilliert. Das Destillat enthielt 50% Glykolmonoester der α-Methylcaprylsäure. Sdp. 145—150°/0,4.

Ähnliche Ergebnisse erzielt man bei Verwendung von Raney-Nickel mit Kupferjodid als Katalysator.

b) Anlagerung von Kohlenoxyd und Äthylmercaptan

1. 125 g Octadecylen-1, 62 g Äthylmercaptan, 90 g $Ni(CO)_4$ und 1 g Nickeljodid wurden in einem Rollautoklaven unter 100 atü Kohlenoxyd bei 270—280° 36 Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt, ein braunes Öl, wurde mit Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und nach dem Trocknen destilliert.

$C_{19}H_{38}OS$ VZ Ber. 164 Gef. 147

Das Umsetzungsprodukt enthielt 34 g α-Methylstearinsäurethioäthylester vom Sdp. 180—190°/0,4 (Umsatz 23% d. Th.) neben unverändertem Octadecylen. Eine genaue Konstitutionsermittlung des erhaltenen Esters wurde nicht durchgeführt.

2. In der gleichen Weise wurden 112 g Octylen, 93 g Äthylmercaptan, 60 g $Ni(CO)_4$ und 5 g Eisessig bei 260° 18 Stunden erhitzt. 80 g des Reaktionsproduktes wurden wie oben aufgearbeitet. Sie bestanden aus 28 g α-Methylcaprylsäurethioäthylester neben unverändertem Octylen.

3. 50 g Thiophenol, 25 g $Ni(CO)_4$ und 2 g Kobaltbromid wurden in einem ausgekupferten Rollautoklaven mit 100 atü Äthylen auf 180° erhitzt. Reaktionsdauer 18 Stunden. Die Destillation des Reaktionsproduktes ergab 17,5 g Propionsäurethiophenolester. Sdp. 170—180°/10 neben unverändertem Thiophenol.

4. 171 g Undecylensäureäthylester, 100 g Äthylmercaptan, 23 g $Ni(CO)_4$ und 6,5 g Nickeljodid wurden, wie in den vorausgegangenen Versuchen bei 180° und einem konstanten Kohlenoxyddruck von 200 atü zur Umsetzung gebracht. Reaktionsdauer 12 Stunden.

Das Reaktionsprodukt enthielt 29,5% des halbseitig mit Äthylmercaptan veresterten Dodecandisäureäthylesters. Sdp. 165—170°/0,8.

$C_{16}H_{30}O_3S$ (302,5) Ber. S 10,6 VZ 371
Gef. » 9,8 » 376

c) Anlagerung von Kohlenoxyd und Ammoniak an Crackolefine bzw. Formamid

In einem mit Kupfer ausgekleideten Rollautoklaven wurde unter starker Kühlung flüssiges Ammoniak vorgelegt, 250 g Crackolefin mit 15% Paraffingehalt (JZ 129) und 40 g Katalysator hinzugegeben und der Autoklaveninhalt mit Kohlenoxyd von 100 atü bei 285° behandelt. Reaktionsdauer 15 Stunden.

75 g des Reaktionsproduktes — einer halbfesten Masse — wurden mit 50-proc. Kalilauge verseift und in Fettsäure und nicht umgesetztes Olefin zerlegt.

Destillation des Fettsäureanteils.

Sdp. 100—175°/1,5	20 g	SZ 238	(enthält noch 2 g Olefin)
Rückstand	2 g		

Destillation des Olefinanteils.

Sdp. 60—190°/22	42 g	JZ 100,5	(Olefin unverändert, ber.
Rückstand	10 g		auf Reinolefin 35,6 g,
	52 g		entspr. 54 g Roholefin)

Umsatz von Olefin in Fettsäure (als Reinolefin ger.)	26,4%
Olefin unverändert (als Reinolefin gerechnet)	59,6%
Olefin verändert	14,0%

In der gleichen Weise wurde eine Reihe weiterer Versuche mit Ammoniak, Formamid und Ameisensäureäthylester durchgeführt.

Tabelle IV

Umsetzung von Kohlenoxyd mit Ammoniak bzw. Formamid mit je 250 g paraffinhaltigem Crackolefin (JZ 129)

100 atü CO, 185°, Versuchsdauer je 15 Stunden

Katalysator (40 g)	Aminoverbindung	Olefin umges. in Fettsäure %
15% Ni auf Kieselgel	50 g NH_3	15,3
15% Ni » »	30 g Butylamin	2,0
15% Ni » »	45 g Formamid	30,0
20% Co auf Kieselgur	30 g NH_3	20,7

Anlagerung von Kohlenoxyd und Ammoniak an Undecylensäure

1. In einem mit Kohlensäureschnee tiefgekühlten Rollautoklaven von 500 cm³ Inhalt wurden 51 g Ammoniak verflüssigt, 92 g Undecylensäure sowie 10 g Nickelpulver aus $Ni(CO)_4$ zugesetzt, nach Aufpressen von 100 atü CO auf 270° erwärmt und der Druck nach Einsetzen der Reaktion durch stündliches Nachpressen von CO 16 Stunden bei 200 atü konstant gehalten. Aus dem Umsetzungsprodukt kristallisierte das Dodecandisäurediamid aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol ergab sich ein Amid vom Schmp. 181—185°.

$C_{12}H_{24}O_2N_2$ (228,33) N Ber. 12,27 Gef. 11,60

Zur Ermittlung des Gesamtumsatzes wurden die Carbonsäuren isoliert und die Dicarbonsäuren durch fraktionierte Destillation ermittelt. Umsatz berechnet auf Dicarbonsäureamid 60% d. Th.

2. Bei einem weiteren Versuch unter sonst gleichen Bedingungen gelangte an Stelle von Undecylensäure deren Amid zur Anwendung, wobei die gleichen Ergebnisse erzielt wurden.

Anlagerung von Formamid an Undecylensäure

92 g Undecylensäure	Temp. 270°
45 g Formamid	CO 200 atü
10 g Nickelpulver aus $Ni(CO)_4$	Versuchsdauer 16 Stunden

Aus dem Umsetzungsprodukt ließ sich Dodecandisäurediamid vom Schmp. 181—182° isolieren. 40 g des Umsetzungsproduktes wurden mit 30-proc. Kalilauge 8 Stunden verseift und die Carbonsäure isoliert. Ausbeute 24% Dodecandisäurediamid = 19% d. Th.

Die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Aminen allein führte mit guten Ausbeuten (75—90%) zu den nachstehenden Ergebnissen.

Ausgangsstoff	Katalysator	Temp. °	CO atü	Produkt	Sdp./mm Hg (bzw. Schmp.)
Monobutylamin	NiJ_2	200	200	Formylbutylamin + Dibutylharnstoff	120°/17 (Schmp. 74°)
Dibutylamin	»	200	200	Formyldibutylamin	118-120°/15
Diisobutylamin	»	200	200	Formyldiisobutylamin	120°/20
Anilin	Co + MgO + ThO_2	200	200	Diphenylharnstoff	(Schmp. 236°)
Piperidin	Ni-Pulver	200	150	N-Formylpiperidin	68°/2
Pyrrolidin	»	200	150	N-Formylpyrrolidin	98-100°/15
Perhydrocarbazol	»	200	150	Formylperhydrocarbazol	132-133°/1
Hexamethylenimin	Co + MgO + ThO_2	200	200	Formylhexamethylenimin	90-95°/2
Trimethylamin	»	220	200	Formyldimethylamin	152-154°/760
Tributylamin	»	220	200	Formyldibutylamin	106°/2
N-Propylpyrrolidin	»	220	200	N-Formylpyrrolidin	98°/15

Carbonylierung III

Umsetzung von Alkoholen und offenen Äthern mit Kohlenoxyd zu Carbonsäuren

Von *Walter Reppe, Hugo Kröper, Nikolaus v. Kutepow* und *Hans Joachim Pistor*

(Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein)

(Mit 2 Figuren im Text)

Die günstigen Ergebnisse, die die Verwendung von Metallcarbonylen bei der Anlagerung von Kohlenoxyd und Verbindungen mit reaktionsfähigem Wasserstoff an Acetylen- und Olefinbindungen gebracht hatten[1]), veranlaßten uns, mit diesen neuen Katalysatoren auch die Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkohole zu untersuchen.

Die Synthese der Essigsäure und der höheren Carbonsäuren aus Methanol bzw. höheren Alkoholen durch Anlagerung von Kohlenoxyd war bereits Gegenstand zahlreicher Patente amerikanischer und britischer Industrieunternehmen[2]). Als Katalysatoren wurden in diesen Patenten vorwiegend Phosphorsäure und Phosphate, mit Phosphorsäure oder Metallsalzen imprägnierte Aktivkohle, Schwermetallsalze wie $ZnCl_2$, $CuCl_2$, Säuren des Molybdäns, Wolframs, Urans sowie Oxyde des Thoriums, Zirkons, Titans, Aluminiums und Borfluorid verwendet. Für die Durchführung der Reaktion wurden Temperaturen um 300° und außergewöhnlich hohe Kohlenoxyddrucke von 600—1000 atü angegeben.

Schon bei der Synthese der Carbonsäureester aus Olefinen, Kohlenoxyd und Methanol bzw. Äthanol (vgl. vorhergehende Mitteilung) hatten wir bei Verwendung von Halogeniden carbonylbildender Metalle als Katalysatoren beobachtet, daß als Nebenreaktion beträchtliche Mengen Essigsäure bzw. Propionsäure entstehen und 30—40% der eingesetzten Alkohole zu diesen Säuren umgesetzt werden.

Unsere Versuche, die Synthese von Carbonsäuren aus Alkoholen und Kohlenoxyd analog der Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Olefine zu Carbonsäuren mit Metallcarbonylen allein als Katalysatoren, ohne Anwesenheit von Halogenen, zu verwirklichen, führten bei den angewandten Temperaturen von 230—350° und Kohlenoxyddrucken bis zu 300 atü zu keinem brauchbaren Ergebnis.

Auf die nähere Bearbeitung der stöchiometrischen Arbeitsweise, die wir im allgemeinen zu Beginn unserer Arbeiten mit Kohlenoxyd oder Acetylen anzuwenden pflegten, haben wir im vorliegenden Fall verzichtet, da von ihr keinerlei experimentelle Vorteile zu erwarten waren.

---

[1]) Liebigs Ann. Chem. **582**, 1, 38 (1953).

[2]) Siehe Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946, Bd. **36**, S. 135, Fußnote.

Nach einer großen Anzahl orientierender Versuche erkannten wir die Bedeutung der Halogenide carbonylbildender Metalle als Katalysatoren[3]) und fanden, daß an Stelle der Halogenide auch die carbonylbildenden Metalle selbst in Anwesenheit von Halogenen oder Halogeniden anderer Metalle oder Nichtmetalle katalytisch wirksam sind. Die katalytische Wirksamkeit der Halogene nimmt vom Jod über Brom zum Chlor (Tab. I), die der carbonylbildenden Metalle in Gegenwart von Halogenen z. B. von Kupfer(I)-jodid vom Nickel über das Kobalt zum Eisen ab (Tab. III b).

Neben den carbonylbildenden Metallen der 8. Gruppe untersuchten wir von den Metallen der 6. Gruppe des Perioden-Systems das Wolfram in Gegenwart von Halogen oder Halogeniden auf seine katalytische Wirksamkeit (s. Tab. V). Ferner wurden Verbindungen der 5. Gruppe in Gegenwart von Kupferhalogeniden als Katalysatoren herangezogen. Wolfram, Vanadin (s. Tab. VI), Antimon und Wismut (s. Tab. VI a) ergeben mit Jod oder Jodiden (z. B. CuJ) bei völliger Abwesenheit von Nickel keine nennenswerten Mengen von Carbonsäuren. Erst bei Gegenwart sehr geringer Nickelmengen erfolgen wieder beachtliche Umsätze, so daß dieses Ergebnis wohl in erster Linie der katalytischen Wirksamkeit des Nickels zugeschrieben werden muß[4]).

Die von uns untersuchten Reaktionen verlaufen im Falle des Methanols bzw. des Dimethyläthers nach folgenden Gleichungen:

$$\text{(I)} \quad CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3{-}COOH$$

$$\text{(II)} \quad CH_3OCH_3 + CO \longrightarrow CH_3{-}COOCH_3$$

Bei der Synthese von Carbonsäuren aus Alkoholen wird bei den niederen Homologen stets Ätherbildung beobachtet, deren Umfang von der Reaktionstemperatur und dem angewandten Katalysator abhängt. Sie kann jedoch durch besondere Maßnahmen praktisch völlig vermieden werden. Als weitere Nebenreaktion tritt teilweise Veresterung der entstandenen Carbonsäure mit dem verwendeten Alkohol ein.

Die Überführung der höheren Homologen des Methanols mit Kohlenoxyd in die entsprechenden Carbonsäuren verläuft bei milderen Reaktionsbedingungen und mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit als beim Methanol selbst. Da unter den Reaktionsbedingungen (240—280°, 100—300 atü CO) die niederen Carbonsäuren und die als Katalysatoren dienenden Halogenide stark korrodierend wirken, sind spezielle apparative Maßnahmen erforderlich. Als am besten geeignet erwies sich eine Auskleidung der eisernen Reaktionsgefäße mit Platin oder Tantal.

Ebenso wie bei der Synthese der Carbonsäuren aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart von Halogeniden (s. Carbonylierung II S. 45) findet auch hier Konvertierung des Kohlen-

[3]) DRP 763693 v. 15. 3. 1941, BASF (W. Reppe, H. Kröper, H. J. Pistor).
[4]) DBP 868151 v. 18. 10. 1941 u. 868900 v. 3. 6. 1942, BASF (W. Reppe, N. v. Kutepow, H. Kröper).

oxyds statt. In den folgenden Abhandlungen[5]) wird hierauf ausführlich eingegangen werden.

Von besonderem technischem Interesse ist die Synthese der Essigsäure aus Methanol und Kohlenoxyd. Darüber hinaus wurde auch die Reaktionsfähigkeit anderer Alkohole und Diole gegenüber Kohlenoxyd untersucht wie Äthanol, Propanol, Butanol, Octadecylalkohol, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexamethylenglykol, Decandiol-1,10, Tetradecandiol-1,14, Aminoäthanol usw.

Ferner wurden acyclische Äther, wie Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl- und Dibutyläther mit Kohlenoxyd in die entsprechenden Carbonsäuren übergeführt[6]). Die Umsetzungen verlaufen allerdings wesentlich langsamer nnd mit schlechteren Ausbeuten als bei cyclischen Äthern. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wird nur etwa $^1/_7$ des Dipropyläthers gegenüber Tetrahydropyran umgesetzt[7]).

Die Carbonylierung von Estern, die in Anwesenheit von Wasser zu Carbonsäuren führt, verläuft mit ähnlichen Ausbeuten:

$$R—COOR' + CO + H_2O \longrightarrow R—COOH + R'COOH$$

1. Essigsäure aus Methanol

Methanol und Kohlenoxyd lassen sich am besten mit Nickeljodid als Katalysator umsetzen; mit gleich gutem Erfolg kann auch Nickelcarbonyl oder metallisches Nickel in Gegenwart von freiem Jod oder Jodiden angewandt werden. Andere Nickelhalogenide sowie Nickelcyanid geben selbst bei höheren Temperaturen wesentlich schlechtere Umsätze (s. Tab. I).

Die Anlagerung von Kohlenoxyd an Methanol setzt mit diesen Katalysatoren bei 260° ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt ab 270° sehr rasch an und fällt bei Temperaturen von 290° und darüber wieder allmählich ab, wobei jedoch die Ausbeuten nicht wesentlich unter 40—50% d. Th. zurückgehen (Tab. III). Neben freier Essigsäure bildet sich auch Essigsäuremethylester.

Wie Tab. II zeigt, steigt die Ausbeute an Gesamtessigsäure mit erhöhtem Jodzusatz. Bei etwa 240° überwiegt die Esterbildung, bei 270—350° hält sie sich auf einer gewissen Höhe, um bei 370° stark abzufallen (Tab. III). Durch Erhöhung des Jodzusatzes wird die Bildung freier Essigsäure stark begünstigt.

Die unerwünschte Nebenreaktion der Wasserabspaltung aus Alkoholen, Bildung von Dimethyläther aus Methanol und von Olefinen aus den höheren Homologen, macht sich nur bei Ver-

[5]) Liebigs Ann. Chem. **582**, 89 (1953).

[6]) DBP 879988 v. 19. 6. 1942, BASF (W. Reppe, H. Kröper, N. v. Kutepow).

[7]) Bezügl. unserer Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus, der das unterschiedliche Verhalten cyclischer und acyclischer Äther gegenüber Kohlenoxyd erklärt, siehe Liebigs Ann. Chem. **582**, 90 (1953).

wendung von Chloriden oder Bromiden als Katalysatoren in mehr oder weniger starkem Maße bemerkbar, während sie bei den Jodiden praktisch völlig ausbleibt (s. Tab. I).

Im Hinblick auf die kontinuierliche Arbeitsweise untersuchten wir in längeren Versuchsreihen das Verhalten von auf Kieselgel niedergeschlagenem Kupfer(I)-jodid in Anwesenheit von metallischem Nickel (s. Tab. IV). Dabei zeigte sich, daß die katalytische Wirksamkeit des Kupferjodids auf der ständigen Abgabe kleiner Mengen von Jod an das carbonylbildende Metall (in unserem Fall Nickel) unter Bildung von Metalljodid, dem eigentlichen Katalysator, beruht. Tab. IV zeigt, daß allmählich eine Verarmung des Katalysators an Jod eintritt, während Kupfer- und Nickelgehalt gleichbleiben oder ansteigen.

In den Reaktionsprodukten fand sich nur eine kleine Menge von anscheinend organisch gebundenem Jod, die aber keineswegs den Jodverlusten des Katalysators entsprach. Die fehlende Jodmenge ist wohl auf die Bildung von Kupfer(I)-jodid an der Autoklavenwandung zurückzuführen. Es wurde deshalb in einer weiteren Versuchsreihe III an Stelle von Nickel metallisches Eisen als carbonylbildendes Metall (zugleich unedelstes Metall im Reaktionsraum) gewählt. Bei Zusatz von Eisen wird wesentlich mehr Jod im Kontaktschlamm gefunden als in Versuchsreihe I und II.

2. Carbonsäuren aus höheren Alkoholen

Die Umsetzung höherer Alkohole mit Kohlenoxyd (s. Tab. VII) verläuft, wie erwähnt, mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit als die des Methanols. Wir hatten diese Beobachtung bereits bei der Synthese der Fettsäureester aus Olefinen und Alkoholen, wie Äthanol und Butanol, gemacht, bei der Propion- bzw. Valeriansäure als Nebenprodukt auftraten[8]).

Während die Anlagerung von Kohlenoxyd an Methanol und Äthanol nur in einer Richtung unter Bildung von Essigsäure bzw. Propionsäure verlaufen kann, stellten wir bei den höheren Homologen fest, daß auch — allerdings in untergeordneten Mengen — verzweigte Fettsäuren entstehen können, z. B. fanden wir bei n-Propanol neben 85—90% n-Buttersäure 15—10% Isobuttersäure.

3. Dicarbonsäuren aus zweiwertigen Alkoholen

Mehrwertige Alkohole lassen sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit Kohlenoxyd zu Polycarbonsäuren umsetzen, wobei auch geringe Mengen von Isomeren entstehen (s. Tab. VIII und IX). Im Falle des Butandiols-1,3 konnte neben Methylglutarsäure auch Adipinsäure isoliert werden.

[8]) Liebigs Ann. Chem. **582**, 45 (1953).

4. Carbonsäuren aus nichtcyclischen Äthern

Aus Dimethyläther kann bei etwa 200° und 200 atü CO mit Nickeljodid als Katalysator Essigsäure neben überwiegend Essigsäuremethylester erhalten werden. Bei den höheren Äthern verläuft die Reaktion mit wesentlich schlechteren Ausbeuten.

5. Aminoalkohole,

wie Aminoäthanol, wurden ebenfalls der Umsetzung mit Kohlenoxyd unterworfen. Es konnte bei 280—290° und 200 atü Kohlenoxyd CO-Aufnahme festgestellt werden, jedoch blieben diese Versuche in den Anfängen stecken.

6. Reaktionsmechanismus der Carbonsäurebildung aus Alkoholen und Kohlenoxyd

Bei der Diskussion der Bildung von Carbonsäuren aus Alkoholen und Kohlenoxyd könnte man zunächst annehmen, daß sich intermediär durch Wasserabspaltung Olefine bilden, die dann mit Kohlenoxyd und Wasser zu Carbonsäure zusammentreten. Dem steht aber folgendes gegenüber:

I. Das niedrigste Glied der Alkoholreihe, das Methanol — bei dem eine intermediäre Olefinbildung nicht möglich ist —, reagiert verhältnismäßig leicht mit Kohlenoxyd zu Essigsäure.

II. Aus primären geradkettigen Alkoholen und Kohlenoxyd entstehen in erster Linie Carbonsäuren mit unverzweigter Kohlenstoffkette und nur in untergeordnetem Maße ihre verzweigten Isomeren, die sich bei der Carbonylierung der Olefine in erheblichem Maße bilden[9]).

III. Die Carbonsäurebildung aus Alkoholen und Kohlenoxyd erfordert neben carbonylbildenden Metallen oder deren Derivaten als Katalysatoren die gleichzeitige Anwesenheit von Halogenen, in erster Linie von Jod, und unterscheidet sich damit grundlegend von der Carbonylierung der Olefine.

Wir glauben deshalb annehmen zu dürfen, daß die Reaktion über die Halogenalkyle als Zwischenprodukte verläuft, wobei intermediär gebildeter Halogenwasserstoff als Katalysator wirkt:

$$\text{I}\quad R{-}CH_2{-}CH_2OH + HX \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2X + H_2O$$

$$\text{II}\quad R{-}CH_2{-}CH_2X + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} R{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + HX$$

$$\text{III}\quad R{-}CH_2{-}CH_2OH + CO \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

Die für die Einleitung der Reaktion und für die Deckung von Verlusten erforderlichen geringen Mengen Halogenwasserstoff, der sich nach Gleichung II immer wieder zurückbildet, entstehen, wie unsere Versuche zeigen, durch die Umsetzung von NiJ_2, H_2O und CO zu $Ni(CO)_4$ nach

[9]) Liebigs Ann. Chem. **582**, 40 (1953).

$$\text{IV}\quad NiJ_2 + H_2O + 5\,CO \longrightarrow Ni(CO)_4 + 2\,HJ + CO_2$$
$$\text{V}\quad Ni(CO)_4 + 2\,HJ \longrightarrow NiJ_2 + 4\,CO + H_2$$
$$\text{VI}\quad CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Wie aus Gleichung VI = IV + V hervorgeht, verläuft neben der eigentlichen Carbonylierungsreaktion, der Bildung von Carbonsäure aus Alkoholen und Kohlenoxyd, die Kohlenoxyd-Konvertierung zu CO_2 und H_2. Ihr Umfang ist von der Menge des als Katalysator zugesetzten Jods abhängig, er ist im Vergleich zur Hauptreaktion nur sehr gering, stützt aber unsere Anschauung über den Reaktionsverlauf.

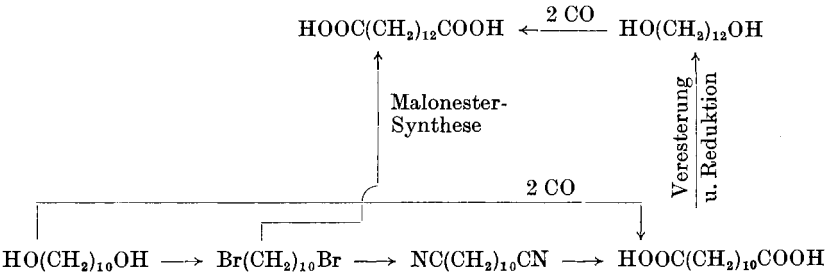
Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt bei Verwendung von Halogeniden als Katalysatoren — in Analogie zu der zunehmenden Acidität und Veresterungsgeschwindigkeit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren — von den Chloriden über die Bromide zu den Jodiden stark an.

Es besteht natürlich durchaus die Möglichkeit, daß noch kompliziertere Zwischenverbindungen, die metallorganischer Natur sein können, am Reaktionsverlauf beteiligt sind. Als Überträger für das Kohlenoxyd, das für die Umsetzung mit dem intermediär entstehenden Alkylhalogenid in aktivierter Form vorliegen muß, nehmen wir Nickelcarbonyljodid $Ni(CO)_2J_2$ an.

Die Bildung untergeordneter Mengen verzweigter Carbonsäuren läßt sich durch die bekannte Tatsache erklären, daß primäre Halogenalkyle durch einfaches Erhitzen in sekundäre und tertiäre übergehen können*). Dies macht verständlich, daß z. B. aus n-Propanol und Kohlenoxyd neben etwa 90% n-Buttersäure etwa 10% Isobuttersäure entstehen (s. Fig. 1).

Auch langkettige Alkohole und α,ω-Diole geben bei der Carbonylierung in guter Ausbeute fast ausschließlich Verbindungen mit unverzweigter Kohlenstoffkette, die sich mit den nach bekannten Methoden darstellbaren geradkettigen Carbonsäuren bzw. Dicarbonsäuren als identisch erwiesen.

Wir führten, vom Decandiol-1,10 ausgehend, die Synthese der Dodecandisäure und Tetradecandisäure durch:



*) Siehe z. B. P. Karrer, Lehrbuch der org. Chemie, S. 87, Stuttgart 1950.

Das Schema zeigt gleichzeitig die großen Vorteile, die die neue Methodik der Carbonylierungs-Reaktion bei der Synthese langkettiger Carbonsäuren und Dicarbonsäuren für die präparative Chemie bietet.

Beschreibung der Versuche

Essigsäure aus Methanol

Die Versuche wurden in 250 cm³ Schüttelautoklaven oder 1—2 l Rollautoklaven (V4A oder Cu-Auskleidung) durchgeführt. Der Katalysator wurde in dem betreffenden Alkohol gelöst und etwa 100 atü Kohlenoxyd aufgepreßt. Bei der notwendigen Reaktionstemperatur von 250—350° stieg der Gesamtdruck infolge der hohen Partialdrucke der Reaktionsteilnehmer auf 250—300 atü.

Der Reaktionsbeginn zeigt sich am Absinken des Kohlenoxyddruckes. Durch Nachpressen von Kohlenoxyd bei gleichbleibender Temperatur wird der Gesamtdruck konstant gehalten, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt. Nach dem Erkalten wird der Autoklav über mehrere auf —70° gekühlte Vorlagen entspannt, in denen sich z. T. Nickelcarbonyl sowie etwas durch Wasserabspaltung aus Methanol entstandener Dimethyläther ansammelt.

Mit Hilfe von Säure- und Verseifungszahl läßt sich die Ausbeute an freier und esterförmig gebundener Essigsäure leicht bestimmen, da keine Nebenprodukte bei der Reaktion gebildet werden.

Tab. I.

Einfluß des Halogens — Versuche in Rollautoklaven aus V 4 A. Reaktionsdauer 24 Stunden. — Gesamtdruck 200—260 atü

Vers.-Nr.	Methanol einges. g	Katalysator	Halogenid bzw. Cyanid	Temp. °	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Meth.-ester	% Ges.-Essigsäure	% Dimeth.-äther
1	100	4 g Ni-Grieß 4 g Fe-Acetat	10 g CuCN	295	3	10,3	13,3	0,2
2	100	dgl.	10 g CuCl	310	3	5,3	8,3	1,4
3	100	dgl.	10 g CuBr	300	7,2	11,0	18,2	0,8
4	100	dgl.	10 g CuJ	280	35,6	25,3	60,9	—

Tab. II.

Einfluß der Jodkonzentration — Versuche in V4A-Schüttelautoklaven 250 cm³ Inhalt, Temp. 300°, Dauer 24 Stunden, Bestimmung der freien und gebundenen Essigsäure durch Wasserdampfdestillation

Vers.-Nr.	Methanol einges. g	Katalysator	% Jod bez. auf Methanol	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylester	%Ges.-Essigsäure
1	30	2 g Ni-Grieß + 2 g Eisenacetat	—	—	—	—
2	30	dgl. +0,1 g J	0,33	4,6	14,5	19,1

Vers.-Nr.	Methanol einges. g	Katalysator	% Jod bez. auf Methanol	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylester	% Ges.-Essigsäure
3	30	dgl. +0,5 g J	1,67	27,0	14,5	41,5
4	30	dgl. +1,0 g J	3,30	45,0	4,0	49,0
5	100	50 g Katalysator (gef. Kieselgel) (5,8% Cu, 4,8% J) +10 g Ni-Grieß	2,40	54,0	28,0	82,0
6	100	30 g dgl.	2,44	4,0	23,0	27,0
7	100	30 g dgl. (6,35% Cu, 8,5% J) +10 g Ni-Grieß	2,55	85,3	5,7	91,0
8	100 + 5 H_2O	30 g dgl. (5,8% Cu, 6,9% J) +10 g Ni-Grieß	2,07	87,0	6,0	93,0
9	100 + 5 H_2O	30 g dgl. (5,8% Cu, 6,9% J) +10 g Ni-Grieß	2,07	82,0	5,0	87,0
10	100	30 g dgl. (6,3% Cu, 8,5% J) +10 g Ni-Grieß	2,55	76,0	9,0	85,0
11	100 + 5 H_2O	30 g dgl. (5,8% Cu, 6,9% J)	2,07	63,0	15,0	78,0

Tab. III.

Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Umsatz

Die Reaktionsdauer betrug bei allen Versuchen 24 Stunden, der Druck 200 atü (Vers. 1—5 wurden in V4A-Schüttelautoklaven, Vers. 6—13 in mit Kupfer ausgekleideten Rollautoklaven durchgeführt)

Vers. Nr.	Methanol einges. g	Katalysator	Halogen	Temp. °	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylester	% Ges.-Essigsäure
1	30	2 g Ni-Grieß + 2 g Fe-Acetat	1 g J	240	2,4	4,3	6,7
2	30	»	»	260	26,0	4,0	30,0
3	30	»	»	280	60,8	4,2	65,0
4	30	»	»	300	45,0	4,0	49,0
5	30	»	»	315	35,0	3,2	38,2
6	100	10 g Ni-Pulver	8 g CuJ	240	0,5	21,5	22,0
7	100	»	»	260	30,0	1,3	31,3
8	100	»	»	270	57,0	19,0	76,0
9	100	»	»	290	73,0	13,0	86,0
10	100	»	»	310	65,0	19,4	84,4
11	100	»	»	330	62,0	18,0	80,0
12	100	»	»	350	48,5	24,2	72,7
13	100	»	»	370	51,6	—	51,6

Tab. IIIa.

Einfluß der Reaktionsdauer

Die Versuche wurden wie die vorhergegangenen in V4A-Schüttelbomben von 250 cm³ Inhalt bei 260° und 200 atü Druck mit 40 cm³ Methanol durchgeführt

Vers. Nr.	Katalysator	Vers.-Dauer Stdn.	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylester	% Gesamtessigsäure
1	2 g Nickelgrieß + 2 g Eisenacetat + 1 g Jod	6	4	7,4	11,4
2	dgl.	12	6,1	6,9	13,0
3	dgl.	24	26,0	11,5	37,5
4	dgl.	48	45,0	17,0	62,0

Tab. IIIb.

Kobalt- und Eisenkatalysatoren

(Nickel vgl. Tab. II) Druck 200 atü, Dauer ~ 30 Stunden, Temp. 290—300°

Vers. Nr.	Methanol einges. g	Katalysator	% Jod	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylester	% Ges.-Essigsäure
1	100	teilred. CuJ auf gef. Kieselgel 30 g (4,5% Cu, 2,9% J) + 10 g Co-Pulver	0,87	24	38	62
2	100	dgl. (4,5% Cu, 4,8% J)	1,44	15,6	54,0	69,6
3	50	8 g CuJ (pulv.) + 10 g Co-Pulver	10,6	11,8	26,2	38,0
4	200	8 cm³ $Fe(CO)_5$ + 8 g Carbonyleisenpulver + 20 g CuJ	6,6	33,0	19,0	52,0

Verhalten eines CuJ-Katalysators bei Gegenwart von Nickel- oder Nickelverbindungen

Zur Ermittlung der katalytischen Wirksamkeit von auf einem Träger fixiertem Kupfer(I)-jodid im Dauerversuch wurde Methanol mit einer bestimmten Katalysatormenge mehrmals unter Zusatz von Nickel bzw. $Ni(CO)_4$ in einem Rollautoklaven mit Kohlenoxyd zur Reaktion gebracht und der Jodgehalt sowohl des Katalysators als auch des Reaktionsproduktes nach 3 Versuchen analytisch bestimmt:

Tab. IV.

Versuchsreihe I und II

Methanolmenge 100 g, Temp. 295°, Druck 200 atü, Dauer 24 Stunden, Katalysatormenge 40 g CuJ auf geformtem Kieselgel

Vers. Nr.	Ni-Zusatz	% Essigsäure	Filtrat			Katalysator					
			g J	g Cu	g Ni	g J	%	g Cu	%	g Ni	%
I	vor dem Versuch					2,24	5,6	2,4	6,0	0,03	0,08
1	8 g Ni	60									
2	8 g Ni	71									
3	8 g Ni	78,3									
II	n. Vers.-Reihe I		0,035	0,018	1,0	0,32	0,8	3,28	8,2	2,0	5,0
1	8 cm³ $Ni(CO)_4$	41,5									
2	8 cm³ »	35,0									
3	8 cm³ »	68,6									
	n. Vers.-Reihe II		0,017	0,027	0,98	0,2	0,5	2,48	6,2	3,0	7,5

Versuchsreihe III

Je 100 g Methanol, Temp. 340°, Dauer je 24 Stunden. Autoklavenmaterial: Kupfer.

Nach jedem einzelnen Versuch wurde der Autoklaveninhalt abgesaugt (unter N_2) und der Filterrückstand nach Zugabe von metallischem Eisen bzw. Eisencarbonyl für den nächsten Versuch benutzt.

Vers. Nr.	Katalysator	% Ges.-essigsäure
1	20 g CuJ + 8 g Fe + 8 cm³ $Fe(CO)_5$	42
2	Kontaktrückstand aus Vers. 1 + 8 cm³ $Fe(CO)_5$	53
3	Kontaktrückstand aus Vers. 2 + 8 g Fe + 8 cm³ $Fe(CO)_5$	37,5

1—3	insgesamt eingesetzt	6,69 g Cu	13,3 g J	26,0 g Fe
	Kontaktschlamm nach Vers. 3	9,66 g Cu	8,51 g J	23,7 g Fe
	Gesamtgehalt der Reaktionsprodukte (Filtrat)	0,138 g Cu	0,1395 g J	0,731 g Fe

Tab. V: Versuche mit Wolfram-Katalysatoren
Temp. 250°, Dauer 24 Stunden, Druck 210—230 atü

Vers. Nr.	Methanol einges. g	Katalysator	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylester	% Gesamt-Essigsäure
1	60	10 g W-Pulver + 2 g Jod	5,7	3,3	9,0
2	100	7 g NiJ_2	66,5	6,7	73,2
3	100	10 g W-Pulver + 5 g CuJ	79,0	4,7	83,7
4	100	»	79,0	11,7	90,7
5	100	»	53,0	31,4	84,4
6	100	»	32,0	32,3	64,3
7	100	»	27,0	28,4	55,4
8	100	»	12,0	23,0	35,0
9	100	»	5,7	21,5	27,2
10	100	»	2,8	12,7	15,5
11	100	»	4,8	5,9	10,7
12	100	»	2,0	5,0	7,0

Die Versuche 2—12 wurden nacheinander im gleichen Rollautoklaven durchgeführt. Trotz gründlicher Reinigung des Autoklaven nach Versuch 2 genügten anscheinend die verbliebenen geringen Nickelmengen, um in einer weiteren Anzahl von Versuchen die Anlagerung von Kohlenoxyd zu katalysieren. Die Versuchsreihe zeigt, daß Wolfram ohne Anwesenheit von Nickel nicht bzw. nur sehr wenig katalytisch wirksam ist.

Tab. VI: Vanadinkatalysatoren
Temp. 270—290°, Druck 200—270 atü. Dauer 24 Stunden

Vers. Nr.	Methanol einges. g	Katalysator	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylester	% Ges.-essigsäure
1	100	30 g CuJ auf gef. Kieselgel (6,3% Cu, 5,3% J) +10 g NiJ_2	—	—	67
2	100	30 g CuJ auf gef. Kieselgel (6,3% Cu, 5,3% J) +10 g V-Pulver	29	32	61
3	100 +5 H_2O	»	18	30	48
4	100	»	26	18	44
5	100	»	10	26	36
6	100	»	7	26	33
7	100	»	0,6	5,7	6,3
8	100	»	0,3	5,1	5,4

Die Durchführung der Versuche erfolgte nacheinander im gleichen Autoklaven. Nach dem ersten Versuch mit Nickeljodid wurde der Autoklav gereinigt und bei den Versuchen 4—6 der Katalysator vom vorhergehenden Ansatz verwendet. Ein absolut nickelfreier Autoklav ergab mit Vanadinpulver und Kupfer(I)-jodid unter obigen Reaktionsbedingungen nur etwa 9% Essigsäure im Reaktionsprodukt.

Tab. VIa.
Versuche mit Antimon- und Wismut-Katalysatoren
Temp. 280—295°, Methanol 100 g, Druck 250 atü, Dauer 24 Stunden

Vers. Nr.	Katalysator	% freie Essigsäure	% Essigsäure als Methylester	% Gesamt-Essigsäure
1	10 g Antimon (Elektrodenmat. gepulv.) +10 g CuJ	0,4	0,8	1,2
2	20 g Antimon + 5 g CuJ	0,4	5,6	6,0
3	dgl. in einem Autoklaven, der Spuren Ni enthielt	41,0	31,0	72,0
4	10 g Wismut + 5 g CuJ	—	2,6	2,6
5	dgl.	0,3	7,4	7,7
6	10 g Wismut + 5 g Cu_2Cl_2	0,9	6,9	7,8

Anlagerung von Kohlenoxyd an Äthanol und höhere Homologe

1. 200 g Äthanol (96 Vol.%), 20 g Kupfer(I)-jodid und 16 g Nickelgrieß wurden in einem mit Kupfer ausgekleideten Rollautoklaven unter 200 atü Kohlenoxyd 24 Stunden auf 320° erhitzt. Aus der Säure- und Verseifungszahl des Reaktionsproduktes ergab sich ein Gehalt an Propionsäure von 63%, an Propionsäureäthylester von 5,6%, entsprechend einer Gesamtausbeute von 220 g Propionsäure. Bildung von Äthyläther konnte nicht festgestellt werden.

2. 80 g n-Propanol, 12 cm^3 $Ni(CO)_4$ und 4 g NiJ_2 wurden unter 200 atü CO in einem mit Platin ausgekleideten Hochdruckautoklaven erhitzt. Aufgenommenes Kohlenoxyd wurde durch Nachpressen von CO ergänzt. Die Reaktionsprodukte von 4 Ansätzen wurden nach Entfernung des $Ni(CO)_4$ in einer Feindestillierkolonne, die mit Silberdrahtnetzringen gefüllt war, fraktioniert.

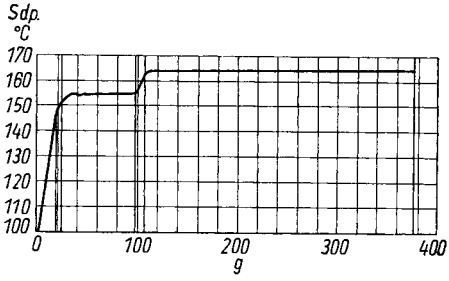


Fig. 1
Destillationsverlauf des Carbonylierungsproduktes von n-Propanol (n- und Isobuttersäure)

376 g ergaben:	72 g Isobuttersäure	Sdp. 154°
	10 g Zwischenfrakt.	Sdp. 155—164°
	288 g n-Buttersäure	Sdp. 164°

Unter Berücksichtigung des Zwischenlaufes ergeben sich:
21% Isobuttersäure, 79% n-Buttersäure.

3. 60 g Isobutanol, 12 cm³ $Ni(CO)_4$ und 4 g NiJ_2 wurden unter 200 atü CO in einem mit Platin ausgekleideten Hochdruckautoklaven auf 250° erhitzt. Das Reaktionsprodukt aus 2 Versuchen wurde durch Verseifung von Estern und Neutralteilen befreit.

100 g wurden einer Feindestillation unterworfen:

9 g Gemisch Trimethylessig- und Isovaleriansäure
Schmp. —8,5° (74% Trimethylessigsäure)

6 g Gemisch Trimethylessig- und Isovaleriansäure
Schmp. —31° (49% Trimethylessigsäure)

80 g reine Isovaleriansäure
Schmp. —37°

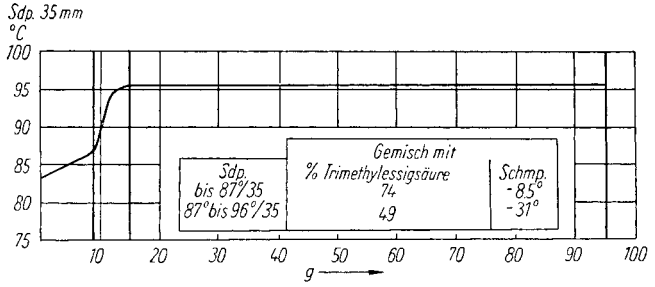


Fig. 2

Destillationsverlauf des Carbonylierungsproduktes von Isobutanol (Trimethylessigsäure und Isovaleriansäure)

Da sich eine Trennung von Isovaleriansäure und Trimethylessigsäure selbst in der Feindestillierkolonne nur unvollkommen durchführen ließ, wurde die Zusammensetzung von Fraktion 1 und 2 mit Hilfe der Mischschmelzpunktskurve der beiden Komponenten ermittelt[10]). Das Reaktionsprodukt enthält demnach

9,5 g Trimethylessigsäure = 10%,
85,5 g Isovaleriansäure = 90%.

Um einen ungefähren Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Alkohole bei der Carbonylierung zu gewinnen, wurden die in Tab. VII aufgeführten Alkohole in einem mit Platin ausgekleideten Schüttelautoklaven unter gleichen Reaktionsbedingungen nach folgendem Beispiel umgesetzt, wobei die Reaktionszeit auf 4 Stunden begrenzt wurde :

31,5 g des betreffenden Alkohols wurden mit 0,5 g Jod und 20 cm³ Nickelcarbonyl unter 200 atü Kohlenoxyd 4 Stunden auf 260° erhitzt, der Inhalt des Autoklaven in ein 500 cm³ fassendes Meßgefäß gespült und mit Methanol auf 500 cm³ ergänzt. Bei Versuch 1 verbrauchten 50 cm³ Lösung 8,9 cm³ n/2 KOH. Nach mehrstündigem Kochen mit überschüssiger Lauge stieg der Verbrauch auf 28,8 cm³ n/2 KOH. Hieraus errechnete sich ein Umsatz von

$$\frac{8{,}9\ (\text{bzw. } 28{,}8) \cdot 46 \cdot 100 \cdot 10}{2000 \cdot 31{,}5} = 6{,}5 \text{ bzw. } 21\,\%$$

[10]) Vgl. Liebigs Ann. Chem. **582**, 55 (1953).

Tab VII.

Katalysator 0,5 g Jod, 20 cm³ $Ni(CO)_4$, 31,5 g Alkohol; Temp. 260°, Dauer 4 Stdn., CO-Druck 200 atü

Vers. Nr.	Alkohol	Gesamtverbrauch für SZ	n/2 KOH für VZ	% Umsatz	
				freie Säure aus SZ	Gesamtsäure aus VZ
1	31,5 g Äthanol	89 cm³	288	6,5	21
2	31,5 g Propanol	136 cm³	389	13,0	37*)
3	31,5 g Butanol	443 cm³	562	52,0	66
4	31,5 g Octylalkohol	216 cm³	266	44,0	55

*) Die isolierte Buttersäure war fast völlig wasserlöslich, d. h. n-Buttersäure.

Anlagerung von Kohlenoxyd an mehrwertige Alkohole (mitbearbeitet von *O. Weissbarth*)

Butandiol-1,4. 31,5 g Butandiol-1,4 wurden mit 0,5 g Jod und 20 cm³ $Ni(CO)_4$ in einem Schüttelautoklaven aus Edelstahl, der mit Platin ausgekleidet war, unter 200 atü CO (Anfangsdruck 60 atü) 4 Stunden auf 260° erhitzt.

Aus dem Reaktionsprodukt wurde die Adipinsäure durch Umkristallisieren isoliert und durch Mischschmp. identifiziert.

Der Umsatz von Butandiol zu Adipinsäure wurde, wie oben beschrieben, aus Säure- bzw. Verseifungszahl des mit Methanol verd. Ansatzes zu 61 bzw. 69% d. Th. bestimmt.

In gleicher Weise erfolgte die Umsetzung mit einer Reihe weiterer Glykole, wie Äthylenglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10.

Tab. VIII.

Katalysator 0,5 g Jod, 20 cm³ $Ni(CO)_4$, Temp. 250—260°, Reaktionsdauer 4 Stdn., Kohlenoxydanfangsdruck 60 atü, Höchstdruck 200 atü

Vers. Nr.	Diol g	Umsatz aus SZ	Umsatz aus VZ	Bemerkungen
1	31,5 Äthylenglykol	11	15	Bernsteinsäure isoliert
2	31,5 Pentandiol-1,5	89	94	Pimelinsäure Schmp. 98° isoliert
3	31,5 Hexandiol-1,6	87	90	Korksäure Schmp. 130° isoliert

Butandiol-1,3. In einem Rollautoklaven aus Edelstahl von 1 l Inhalt wurden 250 g Butandiol-1,3, 25 cm³ $Ni(CO)_4$ und 11 g Wismutoxyjodid unter 200 atü Kohlenoxyddruck 9 Stunden auf 270° erhitzt, das Reaktionsprodukt (285 g) vom $Ni(CO)_4$ befreit und bei 20 mm destilliert:

60—100°	96 g
100—140°	26 g
Rückstand	160 g

Die beiden Fraktionen bestehen aus unverändertem Butandiol-1,3 und Monocarbonsäuren. Aus dem Rückstand wurden durch fraktionierte Kristallisation 20 g Adipinsäure und 30 g α-Methylglutarsäure isoliert und durch Misch-

schmp. identifiziert. Eine quantitative Aufarbeitung des Rückstands wurde nicht vorgenommen, so daß die erwähnten Mengenangaben keinen Rückschluß auf das tatsächliche Verhältnis der beiden entstandenen Dicarbonsäuren zulassen.

Höhere α-ω-Diole. Auch höhere geradkettige diprimäre Glykole wurden der Carbonylierung unterworfen.

Tab. IX.

Katalysator 0,5 g Jod, 20 cm³ $Ni(CO)_4$, Temp. 260°, Druck 200 atü CO

Diol	Unverbr. Diol	Umsatz	Das Reaktionsprodukt enthält		Eigenschaften der Dicarbonsäuren		
			Monocarbonsäure	Dicarbonsäure	Schmp. roh	Schmp. rein	SZ
g	g	%	g	g	°	°	
31 Decandiol —1,10	5,3	83	7,7 (24,6%)	23,5 (75,4%)	102-103	125-126	485*)
31 Dodecandiol —1,12	2,0	93,5	4,3 (15,4%)	23,6 (84,5%)	103-104	122-123	430**)
24 Tetradecandiol —1,14	2,0	91,7	4,0 (17,3%)	19,0 (82,7%)	105	124	387***)

*) für $C_{12}H_{22}O_4$ ber. 487
**) » $C_{14}H_{26}O_4$ » 433
***) » $C_{16}H_{30}O_4$ » 386

Konstitutionsbeweis der Dicarbonsäuren

1. *Dodecandisäure.* Das durch katalytische Reduktion von Sebacinsäurediäthylester erhaltene Decandiol-1,10 wurde durch Einleiten von Bromwasserstoff bei 150° in das Dibromdecan übergeführt und aus diesem durch Umsetzung mit Natriumcyanid das Dinitril der Dodecandisäure erhalten. Nach der Verseifung lag Dodecandisäure-1,12 vom Schmp. 125—126° vor, die mit der nach Tab. IX durch Carbonylierung von Decandiol-1,10 erhaltenen Säure keine Schmp.-Depression ergab.

2. *Tetradecandisäure.* Dibromdecan-1,12 wurde mit 2 Mol Natrium und 3 Mol Malonester in bekannter Weise in den Dodecan-1,1,12,12-tetracarbonsäureäthylester übergeführt, der nach Verseifung und Decarboxylierung Tetradecandisäure vom Schmp. 123° ergab. Der Mischschmp. dieser Säure mit der durch Anlagerung von Kohlenoxyd an Dodecandiol-1,12 erhaltenen C_{14}-Dicarbonsäure zeigte keine Depression.

3. *Thapsiasäure.* Dodecan-1,1,12,12-tetracarbonsäureäthylester wurde mit Adkins-Katalysator bei 270° und 300 atü Wasserstoff hydriert. Das erhaltene Tetradecandiol-1,14 (Schmp. 85°) ergab nach Anlagerung von CO eine Dicarbonsäure vom Schmp. 124° übereinstimmend mit dem Schmp. der Thapsiasäure.

Umsetzung von Kohlenoxyd mit Dimethyläther

100 Teile Dimethyläther wurden in einer Schütte lbombe aus Chromnickelstahl zusammen mit 10 Teilen Nickelgrieß und 1 Teil Jod unter einem CO-Druck von 100 atü auf 190° erhitzt, wobei der Druck auf 200 atü anstieg. Druck und Temperatur wurden während 45 Stunden konstant gehalten. Es wurde ein Gemisch von unverändertem Dimethyläther mit 31,6% Essigsäure erhalten, davon 1,6% als freie Säure, der Rest als Methylester, entsprechend einem Estergehalt von 37% im Umsetzungsgemisch.

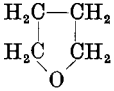
Carbonylierung IV

Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasser auf cyclische Äther

Von *Walter Reppe, Hugo Kröper, Hans Joachim Pistor* und *Ottmar Weissbarth*

(Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein)

Die Anwendung der Metallcarbonyle bzw. der carbonylbildenden Metalle als Katalysatoren hat bei der Synthese der α, β-ungesättigten Carbonsäuren aus Acetylenen bzw. der gesättigten Carbonsäuren aus Olefinen, Alkoholen und Äthern zu guten Erfolgen geführt[1]). Da Tetrahydrofuran durch die Arbeiten von W. Reppe[2]) zu einem großtechnischen Produkt geworden war, lag es nahe, auch dieses in den Bereich unserer Untersuchungen einzubeziehen. Es bot sich hier ein einfacher Weg, um von Tetrahydrofuran zur Adipinsäure zu gelangen, die für die Herstellung der Polyamide große Bedeutung besitzt:



$$+ 2\,CO + H_2O \longrightarrow HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + 72\,kcal/Mol$$

Es gelang, diese Reaktion mit Nickelhalogeniden, insbesondere Nickeljodid, als Katalysator bei 240—270° und einem Druck von 200 atü Kohlenoxyd mit einer Ausbeute von 75—80% d. Th. zu verwirklichen[3]). Die homogen katalysierte Reaktion verläuft in flüssiger Phase mit beträchtlicher Geschwindigkeit.

Nach umfangreichen Untersuchungen stellten wir fest, daß sich der ursprünglich gewählte Katalysator — metallisches Nickel oder Nickelcarbonyl in Gegenwart von Jod, Nickeljodid oder anderen anorganischen oder organischen Jodverbindungen — für die Adipinsäuresynthese am besten eignet. Die Wirksamkeit der Halogenide nimmt auch hier vom Jod über Brom zum Chlor sehr rasch ab. Bei Abwesenheit von Halogen konnte unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen bisher nur in vereinzelten Fällen (z. B. mit H_2SO_4) spurenweise Bildung von Adipinsäure festgestellt werden.

Bei allen Versuchen fand sich Nickelcarbonyl im Reaktionsprodukt vor; es zeigte sich, daß die Wirksamkeit des Nickeljodids durch gleichzeitige Anwesenheit von Nickelcarbonyl erhöht wird.

[1]) Siehe die vorausgegangenen Mitteilungen „Carbonylierung I, II, III".

[2]) Über diese Arbeiten wird zu einem späteren Zeitpunkt ausführlich berichtet. Siehe auch W. Reppe, Experientia Basel, **5**, 99 (1949).

[3]) DBP 857192 v. 5. 2. 1941, BASF (W. Reppe u. H. J. Pistor).

Die Bildung der Adipinsäure wird von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet. Es wurden α- und γ-Methylbutyrolacton, δ-Valerolacton, ferner n- und iso-Valeriansäure, sowie Methylglutarsäure, Äthylbernsteinsäure und Cyclopentanon isoliert. Das Auftreten dieser zahlreichen Nebenprodukte zeigt, daß der Reaktionsmechanismus kompliziert sein muß und nicht lediglich in einer Einlagerung von Kohlenoxyd bestehen kann.

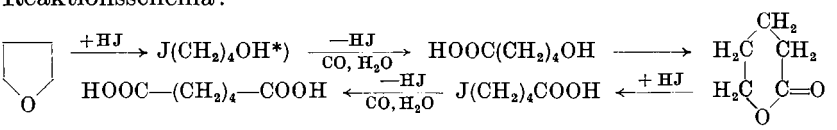
Unsere Überlegungen über den Reaktionsverlauf führten uns zu der Annahme, daß für die katalytische Wirksamkeit neben carbonylbildenden Metallen bzw. Metallcarbonylen intermediär auftretender Halogenwasserstoff von ausschlaggebender Bedeutung ist; am wirksamsten ist Jodwasserstoff. Das Zustandekommen der Reaktion ist also an die gleichzeitige Anwesenheit von Vertretern dieser beiden Stoffgruppen geknüpft. Damit wird auch das Auftreten der erwähnten Nebenprodukte erklärt.

Wir nehmen an, daß zunächst nach den experimentell belegten Gleichungen I und II

$$\text{I}\quad NiJ_2 + 5\,CO + H_2O \longrightarrow Ni(CO)_4 + 2\,HJ + CO_2$$

$$\text{II}\quad 2\,HJ + Ni(CO)_4 \longrightarrow NiJ_2 + 4\,CO + H_2$$

Jodwasserstoff entsteht, der sich einerseits mit dem nach I gebildeten Nickelcarbonyl wieder zu NiJ_2 neben CO und H_2 umsetzt (II) und andererseits die cyclischen Äther unter Bildung von Jodalkanolen aufspaltet. Diese werden dann unter dem katalytischen Einfluß der Metallcarbonyle oder carbonylbildenden Metalle mit CO und H_2O unter Rückbildung des Jodwasserstoffs zu Oxycarbonsäuren umgewandelt. Auch hier ist wieder das Nickelcarbonyljodid, wie bereits in Carbonylierung I—III ausgeführt, als Kohlenoxyd-Überträger anzunehmen. Für Tetrahydrofuran ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



Schema I
Carbonylierung von Tetrahydrofuran

Die größere Wirksamkeit jodhaltiger Katalysatoren gegenüber brom-, chlor- oder fluorhaltigen steht in Parallele zu der Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Halogenalkyle. Unsere Annahme, daß diese Halogenverbindungen Zwischenstufen der Carbonylierung sind, wird durch die Beobachtung gestützt, daß Verbindungen, deren Hydroxylgruppen bei den angewandten Arbeitsbedingungen

*) Tetrahydrofuran bildet mit Wasser bei höheren Temperaturen, wie sie bei den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung vorliegen, ein Gleichgewicht, das bei ~92% Tetrahydrofuran und ~8% Butandiol-1,4 liegt, so daß die Carbonylierung auch über Butandiol-1,4 verlaufen kann. Siehe Liebigs Ann. Chem. **582**, 85 (1953).

sich nicht oder nur sehr schwer mit Halogenwasserstoffsäuren gegen Halogenatome austauschen lassen, praktisch nicht carbonyliert werden können. Versagt hier also z. B. Phenol, so gibt demgegenüber Brombenzol bei der Carbonylierung in glatter Reaktion Benzoesäure.

Benzylbromid, dessen Halogenatom außerordentlich reaktionsfähig ist, kann mit stöchiometrischen Mengen Triphenylphosphin-nickelcarbonyl praktisch quantitativ in Phenylessigsäure übergeführt werden. Ebenso gelingt es, mit Nickel-triphenyl-phosphinalkylbromid als Katalysator mit Kohlenoxyd unter Druck Benzylalkohol zu Phenylessigsäure umzusetzen, während dieser bei gleichen Reaktionsbedingungen, jedoch in Abwesenheit von Halogen, keine Carbonsäure ergibt.

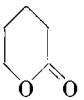
Die Gleichungen I und II veranschaulichen, wie bereits erwähnt, die ständige Bildung und Wiederumwandlung der für das Zustandekommen der Carbonylierung erforderlichen katalytischen Jodwasserstoffmengen in NiJ_2. Diese Reaktionen laufen in ihrer Gesamtheit (Gleichung I + II) auf eine Konvertierung von CO + H_2O zu CO_2 + H_2 hinaus.

Gegenüber der Carbonylierung als Hauptreaktion spielt die Konvertierung nur eine untergeordnete Rolle. Nun treten bei der Carbonylierungsreaktion CO_2 und H_2 nie, wie man eigentlich erwarten sollte, in äquivalenten Verhältnissen auf, vielmehr wird stets wesentlich mehr CO_2 als H_2 nachgewiesen. Es mußte daher untersucht werden, ob die Unterbilanz an freiem Wasserstoff durch gleichzeitig verlaufende Hydrierungsreaktionen bedingt ist oder ob zusätzliche CO_2-Mengen anderen Nebenreaktionen, z. B. der Decarboxylierung der gebildeten Dicarbonsäure, entstammen.

Vergleichsversuche ergaben, daß das Mehr an CO_2 nicht von Decarboxylierungsreaktionen herrühren kann, da bei den Reaktionsbedingungen unserer Synthese nur eine geringfügige Decarboxylierung, z. B. von Adipinsäure zu n-Valeriansäure (neben geringer Ketonisierung zu Cyclopentanon) beobachtet wurde. Wir folgern daraus, daß der Wasserstoff von Hydrierungs-Nebenreaktionen abgefangen wurde, was auch das Auftreten der Monocarbonsäuren erklären würde. Diese Hydrierung kann durch Austausch des Jods gegen Wasserstoff in den als Zwischenprodukt angenommenen Jodcarbonsäuren unter Rückbildung des katalytisch wirksamen Jodwasserstoffs erfolgen:

$$JCH_2—(CH_2)_3—COOH + H_2 \longrightarrow CH_3—(CH_2)_3—COOH + HJ$$

oder durch Aufspaltung intermediär entstandener Lactone:



$$+ H_2 \longrightarrow CH_3—(CH_2)_3—COOH$$

Beide Reaktionen, die zu Monocarbonsäuren führen, wurden experimentell bewiesen.

Monocarbonsäuren können ferner durch Reduktion der Jodcarbonsäuren mit HJ gebildet werden:

$$JCH_2—(CH_2)_3—COOH + HJ \longrightarrow CH_3—(CH_2)_3—COOH + J_2$$

Das Jod kann dann mit H_2 bzw. $Ni(CO)_4$ weiterreagieren:

$$J_2 + H_2 \longrightarrow 2\,HJ \quad \text{bzw.}$$

$$J_2 + Ni(CO)_4 \longrightarrow NiJ_2 + 4\,CO$$

Die Annahme von Jodsubstitutionsprodukten als Zwischenstufen der Carbonylierung erklärt ferner das Auftreten der geringen Mengen verzweigter Mono- und Dicarbonsäuren sowie alkyl-substituierter Lactone bei der Carbonylierung, da bekanntlich jodsubstituierte Verbindungen unter Wanderung des Jods innerhalb der Kohlenstoffkette leicht isomerisiert werden (s. Schema II auf S. 91).

Die Carbonylierung cyclischer Äther kann nach unseren Anschauungen ebensowenig wie die der Alkohole*) oder höchstens nur in völlig untergeordnetem Maße über ungesättigte Verbindungen als Zwischenstufen verlaufen. Andernfalls müßten beträchtliche Mengen verzweigter Mono- und Dicarbonsäuren, bei der Carbonylierung von Tetrahydrofuran bzw. Butandiol-1,4 z. B. α-Methylglutarsäure und β-Dimethylbernsteinsäure, entstehen.

Im einzelnen ist der Verlauf der Carbonylierung mehrwertiger Alkohole am Beispiel des Butandiols-1,4 bzw. Tetrahydrofurans im folgenden Schema II veranschaulicht.

In gleicher Weise wie Tetrahydrofuran brachten wir eine Anzahl cyclischer Äther und Lactone zur Umsetzung und erhielten aus:

Dioxan	Bernsteinsäure
Methyltetrahydrofuran	Methyladipinsäure
Dimethyltetrahydrofuran	Dimethyladipinsäure
Tetrahydropyran	Pimelinsäure
Butyrolacton	Glutarsäure
Methylbutyrolacton	Methylglutarsäure

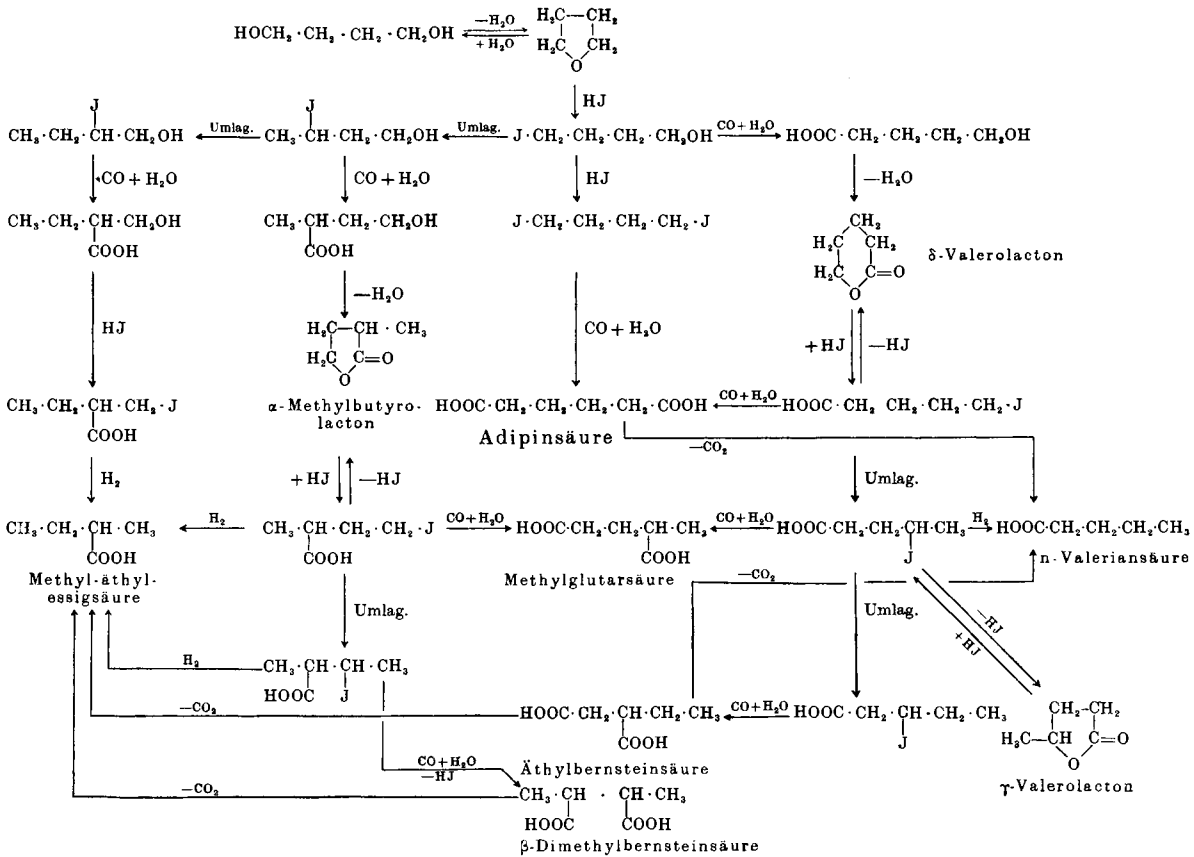
Gegenüber der Carbonylierung einwertiger Alkohole und nichtcyclischer Äther bestehen hier lediglich Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich aus der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit gegenüber Jodwasserstoff erklären. Cyclische Äther und auch Alkohole, die durch HJ leicht aufgespalten bzw. verestert werden, reagieren mit CO und H_2O bei Anwesenheit von Metallcarbonylen bzw. carbonylbildenden Metallen und deren Verbindungen wesentlich leichter als die durch HJ schwerer aufspaltbaren nicht cyclischen Äther.

Bei der experimentellen Bearbeitung der Carbonylierung cyclischer Äther erhielten wir folgende bemerkenswerte Ergebnisse:

1. Die halogenhaltigen Katalysatoren führen zu beträchtlichen Korrosionen des Autoklavenmaterials. Die dabei entstehenden Eisenverbindungen beeinflussen zudem die Reaktion ungünstig; da auch hochwertige Edelstähle nicht dem Angriff durch die Halogenverbindungen standhalten, mußten die Autoklaven mit Platin oder Tantal ausgekleidet werden.

2. Die Reaktion erfordert eine Jodkonzentration von etwa 1—2%. Das Jod muß entweder elementar oder in einer Form vorliegen, die

*) Siehe Carbonylierung III.



Schema II. Carbonylierung von Tetrahydrofuran bzw. Butandiol-1,4

sich mit den angewandten Nickelverbindungen zu Nickeljodid umsetzt. Alkalijodide oder schwerlösliche Jodide, z. B. Kupfer(I)-jodid, sind nur wenig wirksam; dagegen werden mit organischen Jodverbindungen, die mit Nickelverbindungen leicht Nickeljodid bilden, sehr brauchbare Ergebnisse erzielt.

Nickeljodid allein gibt nur geringe Umsätze, sie steigen bei Zusatz von Nickelcarbonyl rasch an. Die günstige Beeinflussung der Carbonylierungsreaktion durch überschüssiges Nickelcarbonyl stützt unsere Arbeitstheorie, die als Katalysatoren unter Druck beständige Nickelcarbonylhalogenide annimmt.

3. An Stelle von Nickelcarbonyl ist metallisches Nickel oder jede andere Form des Nickels als Katalysator geeignet.

4. Außer Wismutverbindungen, wie Wismutjodid, das eine gewisse aktivierende Wirkung hat, konnten trotz Untersuchung einer sehr großen Zahl von Verbindungen aus allen Gruppen des Perioden-Systems keine weiteren als Aktivatoren wirksamen Stoffe aufgefunden werden.

5. Als günstigste Reaktionstemperatur ermittelten wir 230 bis 260°. Unterhalb 230° ist es notwendig, höhere Jodkonzentrationen einzusetzen. Bei höheren Temperaturen nimmt der Anteil an Monocarbonsäuren zu.

6. Der Eintritt der beiden CO-Moleküle in den cyclischen Äther bzw. das entsprechende Diol findet nicht gleichzeitig, sondern nacheinander statt: das Reaktionsgemisch vorzeitig abgebrochener Versuche besteht überwiegend aus Lacton und enthält nur wenig Dicarbonsäure.

7. Die Bildung der Dicarbonsäuren, z. B. von Adipinsäure aus Tetrahydrofuran, ist vom Partialdruck des Kohlenoxyds abhängig. Dieser beeinflußt das Katalysatorgleichgewicht $Ni(CO)_4 \rightleftarrows Ni + 4\,CO$, das über 250 atü zugunsten des Carbonyls verschoben ist; die Stabilität des Nickelcarbonyls wird erhöht und der Umsatz zur Dicarbonsäure sinkt entsprechend ab. Zu niedriger CO-Druck fördert die Konvertierung (Wassergasreaktion) und begünstigt durch die Hydrierung der Zwischenstufen die Bildung von Monocarbonsäuren. Als günstigster Druck erwiesen sich etwa 150 atü Kohlenoxyd.

8. Die Ausbeute an Adipinsäure hängt von der Menge des zugesetzten Wassers ab. Bei Abwesenheit von Wasser entstehen weder Adipinsäure noch Lacton. Optimale Ergebnisse erzielt man mit der stöchiometrischen Menge Wasser. Bei hohem Wasserüberschuß sinkt die Ausbeute an Dicarbonsäure beträchtlich ab, während die Konvertierung des Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisches zu CO_2 und H_2 zunimmt.

9. Geht man bei der Herstellung von Adipinsäure statt von Tetrahydrofuran von Butandiol-1,4 aus, das sich unter den Reaktionsbedingungen mit Tetrahydrofuran im Gleichgewicht befindet:

so erhält man etwa die gleichen Ausbeuten an Adipinsäure.

Carbonylierung von Tetrahydrofuran mit Kobalt-Katalysatoren

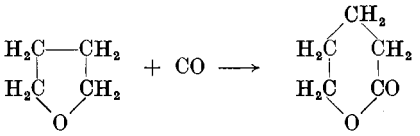
Für die Carbonylierung von Tetrahydrofuran sind an Stelle von nickelhaltigen Katalysatoren auch solche aus Kobalt geeignet; bemerkenswerterweise sind diese aber auch bei Abwesenheit von Halogen wirksam.

1. Tetrahydrofuran, Kohlenoxyd und Wasser

Mit Kobaltsalzen schwacher Säuren oder durch Reduktion von Kobaltoxyd oder -carbonat erhaltenem feinverteiltem metallischem Kobalt entsteht aus Tetrahydrofuran mit Kohlenoxyd (unter Druck) und Wasser fast ausschließlich δ-Valerolacton, daneben untergeordnete Mengen an Diolen mit 5 und 6 C-Atomen, Oxymethyltetrahydropyran, polymerem Valerolacton und anderen Polyestern. Die Kobalt-Katalysatoren arbeiten schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (160—180°) als Nickel-Katalysatoren. Allerdings ist die Geschwindigkeit der Carbonylierung bei Kobalt-Katalysatoren relativ gering; sie kann auch nicht durch Zusatz von anderen Metallen gesteigert werden. Bei weniger als 5% Katalysator, bezogen auf angewandtes Tetrahydrofuran, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr rasch ab, das entstehende δ-Valerolacton fällt dafür aber reiner an.

Zusätze schwacher Säuren sind ohne merklichen Einfluß auf die Carbonylierung. Mäßige Mengen an Mineralsäuren verschlechtern den Umsatz, größere Mengen hemmen, ebenso wie starke Alkalien, vollständig. Die Zugabe geringer Mengen von Metallhydroxyden, wie Calcium- und Quecksilberhydroxyd, führt zu einer erhöhten Bildung von Adipinsäure (bis zu 34% des Gesamtproduktes).

Obwohl die Carbonylierung des Tetrahydrofurans nach der Gleichung



kein Wasser erfordern sollte, so unterbleibt doch die Bildung von δ-Valerolacton mit völlig wasserfreiem Tetrahydrofuran, da

unter diesen Umständen kein die Reaktion katalysierender Kobaltcarbonylwasserstoff entstehen kann. Am günstigsten verläuft die Carbonylierung auch hier bei Anwesenheit einer äquimolaren Menge Wasser; es bilden sich allerdings nur 50% δ-Valerolacton neben höhersiedenden Produkten. Bei 2—4-fach molarem Wasserzusatz im Umsetzungsprodukt sinkt der Gesamtumsatz, die Ausbeute an δ-Valerolacton steigt aber dafür auf 80%.

Da Kobaltkatalysatoren auch die Wassergasreaktion katalysieren, enthalten die Restgase der Carbonylierung außer nicht umgesetztem Kohlenoxyd fast stets beträchtliche Mengen an Kohlendioxyd neben wenig Wasserstoff. Dieser Unterschuß an Wasserstoff ist dadurch bedingt, daß der Wasserstoff zu einem Teil für hydrierende Nebenreaktionen verbraucht wird. Bei Anwesenheit von viel Wasser im Reaktionsansatz werden diese unterdrückt und nun etwa gleiche Teile von Kohlendioxyd und Wasserstoff im Restgas gefunden.

Die Umsetzungsprodukte enthalten im rohen Zustand noch Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff; es gelingt leicht, diese durch Behandlung mit Wasserstoff bei 180—200° und hohem Druck oder durch thermische Zersetzung an Stoffen mit großer Oberfläche wie Bimsstein bei 200—240° unter mäßigem Kohlenoxyddruck zu entfernen.

2. Tetrahydrofuran, Kohlenoxyd und Wasserstoff[4])

Kobaltkatalysatoren vermögen auch die Umsetzung von Tetrahydrofuran mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen zu beschleunigen. Für diese Reaktion sind auch kobalthaltige Trägerkatalysatoren geeignet, wie der Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakt der Fischer-Tropsch-Synthese. Im allgemeinen sind auch hier beträchtliche Katalysatormengen erforderlich, etwa 5% metallisches Kobalt, bezogen auf Tetrahydrofuran.

Die Reaktion setzt schon bei 130° ein, erreicht zwischen 160 und 180° ihre größte Geschwindigkeit und fällt dann rasch ab, um bei etwa 200° völlig zum Stillstand zu kommen. Diese Temperaturabhängigkeit läuft im angewandten Druckbereich von etwa 20 atü Gesamtdruck parallel mit der Bildung des Kobaltcarbonyls und Kobaltcarbonylwasserstoffs. Nach den Analysen der Restgase werden bei der Reaktion Kohlenoxyd und Wasserstoff zu etwa gleichen Teilen verbraucht.

Nach etwa 70% Umsatz sinkt die Geschwindigkeit der Reaktion rasch ab; durch Zusatz von Alkalien wird sie vollständig gehemmt.

Das Tetrahydrofuran wird bis zu etwa 70% in ein Gemisch von z. T. aldehydischen Verbindungen übergeführt, die sich wegen der

[4]) DBP 871749 v. 26. 6. 1942 BASF (H. J. Pistor).

Anwesenheit von Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff nur schwierig in reinem Zustand isolieren lassen. Bei Einwirkung von Wasserstoff werden die Carbonyle zu metallischem Kobalt reduziert, das nun die Hydrierung der Reaktionsprodukte zu Butanol, geradkettigen und verzweigten C_5- und C_6-Diolen, Oxymethyltetrahydropyran katalysiert. Außer diesen Stoffen fallen neben etwa 10% Wasser und 10% δ-Valerolacton noch 10—20% hochpolymere, nicht destillierbare Produkte an, die wahrscheinlich Polyester darstellen.

Je nach der Art des Katalysators schwankt auch die Menge der einzelnen Reaktionsprodukte, wie Tab. I für 3 verschiedene Typen von Kobaltkatalysatoren zeigt.

Tab. I

Carbonylierung von Tetrahydrofuran mit Kobalt-Katalysatoren

% destillierbare Anteile	Katalysator Typ Fischer-Tropsch	Kobalt-carbonat	Kobalt-acetat, -formiat, -oxalat
Butanol	5—10	5—10	5—10
δ-Valerolacton	~10	25—35	35—45
verzweigte und geradkettige Diole C_5—C_6	35—45	15—25	35—45
2-Oxymethyltetrahydropyran	35—45	35—45	5—10

Wir dürfen annehmen, daß die Aufspaltung des Tetrahydrofuranringes durch den bei der Reaktion entstehenden Kobaltcarbonylwasserstoff erfolgt und daß als primäres Zwischenprodukt der Butandiol-1,4-monoester des Kobaltcarbonylwasserstoffs entsteht, einer Säure, deren Acidität nach unseren Feststellungen der der Halogenwasserstoffsäuren gleichkommt. Den Reaktionsverlauf der Carbonylierung des Tetrahydrofurans mit Kobaltkatalysatoren können wir damit in analoger Weise formulieren, wie wir es oben bei der Umsetzung des Tetrahydrofurans mit Kohlenoxyd und Nickeljodid als Katalysator erläutert haben. Die Annahme des stark sauren Kobaltcarbonylwasserstoffs als katalysierendes Agens erklärt zwanglos, warum in diesem Falle im Gegensatz zu Nickelkatalysatoren kein zusätzliches Halogen erforderlich ist.

Kobaltcarbonylwasserstoff kann sich nur in Gegenwart von Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen oder auch von Wasserstoff bilden[5]). Es war oben gezeigt worden, daß die gleiche Voraussetzung bei der Carbonylierung gegeben sein muß. Auch dies unterstützt unsere Anschauung über die Rolle des Kobaltcarbonylwasserstoffs bei der Carbonylierung. Als weiteres Argument kann

[5]) W. Hieber, H. Schulten u. R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 261 (1939).

angeführt werden, daß der Existenzbereich des Kobaltcarbonylwasserstoffs, d. h. Temperaturen unter 200° bei Drucken von etwa 200 atü, sich praktisch mit den Reaktionsbedingungen der Carbonylierung deckt.

Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, Ester der Kobaltcarbonylwasserstoffsäure bei der Carbonylierung nachzuweisen, aber gerade auch dies spricht für ihr Auftreten als labile, katalytisch wirksame Zwischenverbindungen, die jeweils nur in minimalen Konzentrationen in der Reaktion vorliegen. Nicht Kobaltcarbonyl, sondern Kobaltcarbonylwasserstoff ist das katalysierende Agens der Carbonylierung.

Im nebenstehenden Reaktionsschema wird versucht, die Carbonylierung des Tetrahydrofurans mit Kohlenoxyd-Wasserstoff und Kobaltkatalysatoren anschaulich darzustellen.

Carbonylierung anderer Verbindungen mit Kobaltkatalysatoren

Außer Tetrahydrofuran wurden auch Lactone und Acetale der Carbonylierung mit Kohlenoxyd-Wasserstoff mit Kobaltkatalysatoren unterworfen.

γ-Butyrolacton lieferte etwa 10% Glutarsäure, δ-Valerolacton etwa 3% Adipinsäure, in der Hauptsache aber entstanden hochmolekulare, nicht destillierbare Polyester.

Diäthyläther gab sehr geringe Ausbeuten an Propionaldehyd, Di-n-butyläther, wenig Valeraldehyd, während Diisobutyläther unter starker Gasaufnahme lediglich zu hochviskosen, nicht destillierbaren Produkten führte.

Diese Arbeiten über die Carbonylierung von Lactonen und Acetalen mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen und Kobaltkatalysatoren stehen in Analogie zu früheren Untersuchungen der BASF, bei denen in ähnlicher Weise Alkohole[6]) und Acetale[7]) umgesetzt wurden. Methanol ergab Acetaldehyd, Essigsäure und Äthylalkohol, deren Bildung sich nach unseren Anschauungen in folgender Weise vollziehen dürfte:

a) $2\ CoO + 2\ CH_3OH + 11\ CO \longrightarrow 2\ HCo(CO)_4 + CH_3OCH_3 + 3\ CO_2$

b) $CH_3OH + HCo(CO)_4 \longrightarrow CH_3[Co(CO)_4] + H_2O$

c) $CH_3[Co(CO)_4] + H_2 + CO \longrightarrow CH_3CHO + HCo(CO)_4$

d) $CH_3[Co(CO)_4] + H_2O + CO \longrightarrow CH_3COOH + HCo(CO)_4$

e) $CH_3CHO + H_2 \longrightarrow CH_3—CH_2OH$

Bei Abwesenheit von Wasserstoff trat im Reaktionsprodukt Essigsäuremethylester auf.

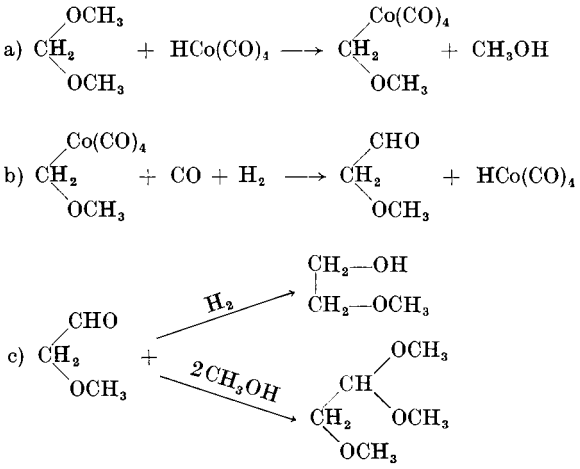
f) $CH_3Co(CO)_4 + CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOCH_3 + HCo(CO)_4$

[6]) DBP 843846 v. 3. 4. 1941 BASF (G. Wietzel, A. Scheuermann, A. Kotzschmar, K. Eder). DBP 867849 v. 7. 4. 1941 BASF (G. Wietzel, A. Scheuermann, K. Eder).

[7]) DBP 875802 v. 6. 3. 1941 BASF (K. Pieroh); DPAnm. B 7414 v. 6. 6. 1941 BASF (M. Jahrstorfer, G. Schwarte).

Schema III. Carbonylierung von Tetrahydrofuran mit Kohlenoxyd-Wasserstoff und Kobaltkatalysatoren

Bei der Umsetzung von Formaldehyddimethylacetal[8]) mit CO-H_2-Gemischen in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren wurden als Reaktionsprodukte vor allem Glykolmonomethyläther und Methoxyacetaldehyddimethylacetal erhalten. Auch hier wirkt der Kobaltcarbonylwasserstoff als Katalysator.



Die im experimentellen Teil wiedergegebenen Versuche stellen nur einen Bruchteil unseres bis 1945 vorliegenden umfangreichen Untersuchungsmaterials dar. Die Arbeiten wurden Anfang 1945 jäh unterbrochen.

Beschreibung der Versuche

I. Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasser auf cyclische Äther in Gegenwart von Halogeniden carbonylbildender Metalle

In einem Rollautoklaven mit 1 l Inhalt aus V4A-Material wurden 200 g Tetrahydrofuran (2,86 Mol), 100 g Wasser (5,5 Mol), 6 g Jod, 12,5 cm^3 Nickelcarbonyl und 10 g Nickelchlorid ($NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$) eingefüllt und bei Raumtemperatur 100 atü Kohlenoxyd aufgepreßt.

Bei 260° setzte die Kohlenoxydaufnahme stürmisch ein, wobei die Temperatur durch die Reaktionswärme um 15° anstieg. Der Druckabfall im Autoklaven wurde stündlich durch Nachpressen von Kohlenoxyd auf 200 atü ausgeglichen und war nach 4 Stunden beendet (Gesamtaufnahme 187 at). Nach dem Erkalten wurde der Autoklav über eine Tiefkühlvorlage entspannt, in der sich geringe Mengen Nickelcarbonyl kondensierten.

Das hellgrüne Reaktionsprodukt bestand etwa zur Hälfte aus gut ausgebildeten Adipinsäurekristallen, zur anderen Hälfte aus einem dickflüssigen Öl. Der

[8]) DPAnm. B 7512 v. 10. 7. 1942 BASF (M. Müller-Cunradi†, K. Pieroh u. L. Lorenz).

gesamte Austrag wurde 2 Stunden im Wasserbad erhitzt, um nicht umgesetztes Tetrahydrofuran und Nickelcarbonyl abzutreiben. Dabei kondensierten sich in einer Tiefkühlvorlage weitere geringe Mengen Nikelcarbonyl.

380 g Rückstand ergaben bei der Destillation bei 20 mm folgende Fraktionen:

1.	50— 70°	= 60 g					
2.	70— 85°	= 17 g	SZ 380	VZ	510	EZ	130
3.	85— 95°	= 50 g	» 423	»	529	»	106
4.	95—105°	= 52 g	» 424	»	545	»	121
5.	105—130°	= 10 g					
	Rückstand	164 g	» 720	»	730	»	10

Fraktion 1 bestand zum größten Teil aus Wasser (bei diesem Versuch war 1 Mol Wasserüberschuß verwendet) und einer geringen Menge eines in Wasser unlöslichen, leichten Öles (5 g), das sich als Valeriansäure erwies.

Die Fraktionen 2 bis 4 enthielten nach den Säurezahlen hauptsächlich Valeriansäure. Die Esterzahlen wiesen auf die Anwesenheit von Lactonen hin.

Fraktion 5 bestand aus Anhydriden der α-Methylglutarsäure und Äthylbernsteinsäure.

Der braungrüne kristallisierende Rückstand war nahezu reine Adipinsäure.

Bei theoretischem Umsatz errechnen sich für 200 g Tetrahydrofuran:

		Gef.:
Valeriansäure	284 g	etwa 42% d. Th.
δ-Valerolacton	278 g	
Adipinsäure	405 g	» 41% » »

In gleicher Weise, wie eben beschrieben, wurde eine große Anzahl von Versuchen unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

In einer ersten Versuchsreihe wurde Nickel in verschiedenen Formen mit Zusatz von Halogen bzw. Nickelhalogenid allein verwendet. Eine Auswahl charakteristischer Versuche ergab:

Tab. II

Carbonylierung von Tetrahydrofuran*)

Katalysator	% Valeriansäure + Valerolacton	% Valeriansäureanhydrid + Valerolacton	% Adipinsäure
2 g Ni aus $Ni(CO)_4$ + 2 g J	30	7	46
5 cm³ $Ni(CO)_4$ + 2 g J	25	4	32
5 cm³ $Ni(CO)_4$ + 5 g $NiBr_2$ + 2 g $NiCl_2$	27	3	25
5 g Ni-Grieß + 15,7 g Br	10	3	9
5 g Ni-Grieß + 1,7 g Br	3	1	4
5 g $NiCl_2$	Spur	0	0

In einer zweiten Versuchsreihe wurden, zum Vergleich mit Nickel, Kobalt- und Eisenkatalysatoren geprüft.

*) Die %-Angaben in dieser und den folgenden Tabellen sind % d. Th.

Tab. III

Katalysator	%Valeriansäure + δ-Valerolacton	%Valeriansäureanhydrid + δ-Valerolacton	%Adipinsäure
7 g CoJ_2	34	3	16,5
6 g $Co(CO)_4$ + 3,5 g BiOJ	6	1	2,7
20 g Fe aus $Fe(CO)_5$ + 10 g BiOJ + 20 cm³ $Fe(CO)_5$	8	0	1,5
12,5 cm³ $Fe(CO)_5$ + 12,5 cm³ $Ni(CO)_4$ + 11 g BiOJ	28	2,8	33,0

Diese Versuche lassen die deutliche Überlegenheit des Nickels gegenüber den anderen Eisenmetallen und des Jods gegenüber den anderen Halogenen erkennen, während die Anwendungsform dieser Elemente nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint.

Weiter wurde untersucht, welchen Einfluß der Zusatz von Wasser auf die Reaktion hat. Es zeigte sich folgendes:

Tab. IV

Katalysator	Wasser (g auf 200 g Tetrahydrofuran)	%Valeriansäure + δ-Valerolacton	%Valeriansäureanhydrid + δ-Valerolacton	%Adipinsäure
25 cm³ $Ni(CO)_4$ + 4 g J + 0,2 g Bi-Pulver	0	32	2	13
6 cm³ $Ni(CO)_4$ + 3 g BiJ_3 + 1,5 g NH_4Cl	50	18	0	53
25 cm³ $Ni(CO)_4$ + 4 g J + 0,2 g Bi	100	31	18	43
25 cm³ $Ni(CO)_4$ + 4 g J	200	22	2,5	16
25 cm³ $Ni(CO)_4$ + 4 g J + 0,1 g Bi	400	37	15,5	8

Die beste Ausbeute an Adipinsäure wurde bei Verwendung äquimolekularer Mengen von Tetrahydrofuran und Wasser erzielt. Die übrigen Produkte lassen in ihrer mengenmäßigen Verteilung keinen eindeutigen Einfluß des Wasserzusatzes erkennen.

Hydrierung von δ-Valerolacton zu Valeriansäure

200 g δ-Valerolacton wurden in Gegenwart von 50 g Wasser bei 200—280° und 120 atü 12 Stunden lang hydriert. Als Katalysator diente ein Gemisch von 20 g Nickel und 10 g Jod.

Tab. V

Temp.	%Valeriansäure
200	16,5
225	21
245	27
280	57

Die folgenden Versuche dienten zur Ermittlung des Verhaltens der gebildeten Adipinsäure unter den Bedingungen der Carbonylierung (CO-Anfangsdruck 50 atü, 240—260°, 8 Stunden).

Tab. VI

Katalysator	g Wasser	Gasanalyse	
		% CO_2	% H_2
1,8 g NiJ_2	12,5	26,0	9,0
2,0 g NiJ_2	10,0	17,0	10,0
1,5 g J	12,5	11,0	7,0
1,5 g J	0	29,0	4,0
1,8 g NiJ_2	0	34,0	4,0

Die Adipinsäure erleidet dabei nur eine mäßige Decarboxylierung, die durch Wasser gehemmt, durch Nickeljodid etwas stärker als durch elementares Jod beeinflußt wird. Cyclopentanon wurde nur in Spuren gefunden.

Carbonylierung von δ-Valerolacton zu Adipinsäure

Bei diesen Versuchen wurden sowohl monomeres, als polymerisiertes δ-Valerolacton (50 g) mit 9 g Wasser bei 265° und einem CO-Anfangsdruck von 100 atü in Gegenwart von 7 cm^3 $Ni(CO)_4$ + 0,5 g J + 0,05 g BiJ_3 umgesetzt.

Tab. VII

Produkt %	aus δ-Valerolacton	
	monomer	poly-merisiert
Adipinsäure	67	75
Valeriansäure + δ-Valerolacton	12,5	7
Valeriansäureanhydrid + δ-Valerolacton	8	6

Polymerisiertes δ-Valerolacton ergibt also eine etwas höhere Ausbeute an Adipinsäure.

Untersuchung der Reaktionsbedingungen in korrosionsfesten Autoklaven

Die für die weiteren Versuche verwendete Apparatur bestand aus einem elektrisch beheizten Hochdruck-Schüttelautoklaven von 200 cm^3 Inhalt, der zum Schutz gegen Korrosion mit Platin ausgekleidet war. Die Versuchstemperatur wurde innerhalb ± 10°, der Betriebsdruck durch Nachpressen von Kohlenoxyd innerhalb von 20 atü konstant gehalten. Nach Beendigung des Versuches wurde der Autoklav mittels Preßluft möglichst schnell abgekühlt, dann langsam in einen Gasometer, der mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt war, entspannt und die Zusammensetzung des gemessenen Restgases analytisch bestimmt.

Bei der Umsetzung von Tetrahydrofuran + Wasser bzw. Butandiol-1,4 mit Kohlenoxyd, wird ein Gemisch aus Dicarbonsäuren, Monocarbonsäuren und Lactonen erhalten.

Eine für Reihenversuche genügend genaue Methode zur Bestimmung dieser Substanzen nebeneinander beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Säuren in Benzol bzw. Wasser und ihrer Abtrennung von den Lactonen. Die Valeriansäuren sind gut löslich in Benzol und lassen sich daher durch mehrfaches Aus-

schütteln aus der wäßrigen Lösung entfernen, während die Dicarbonsäuren und die Lactone in der wäßrigen Lösung verbleiben. Die Valeriansäuren können durch Titration eines aliquoten Teiles des Benzolauszuges leicht quantitativ bestimmt werden, ebenso der Anteil der Dicarbonsäuren durch Titration der mit Benzol ausgeschüttelten wäßrigen Lösung.

Der Gesamtsäuregehalt (freies Carboxyl) ergibt sich durch direkte Titration einer Probe mit Lauge (SZ), während der Lacton- bzw. Estergehalt sich nach der Verseifung mit Lauge (VZ ergibt Gesamtcarboxyl) aus der Esterzahl (EZ = VZ—SZ) errechnen läßt.

Das Reaktionsprodukt wird, wenn nötig heiß, mit 300 cm³ Methanol aus dem Schüttelautoklaven herausgespült, Nickelcarbonyl auf dem Wasserbad abdestilliert, die von $Ni(CO)_4$ befreite methanolische Lösung in einen Meßkolben filtriert, auf 500 cm³ mit Methanol aufgefüllt und durch Titration eines aliquoten Teils der Gehalt an freier Carbonsäure bzw. Verseifbarem bestimmt. Jedem Mol aufgenommenem Kohlenoxyd entspricht 1 Mol KOH. 1 Mol Tetrahydrofuran benötigt bei quantitativem Umsatz zu Dicarbonsäure 2 Mol Kohlenoxyd, entsprechend einem Verbrauch von 4000 cm³ n/2 KOH.

Werden nun aus der methanolischen Lösung 50 cm³ entnommen und bei der Titration gegen Phenolphthalein a cm³ n/2 KOH verbraucht, so ergibt sich bei einer ursprünglichen Einwaage von E g Tetrahydrofuran der Gehalt an freiem Carboxyl zu $\frac{a \cdot 18}{E}$ % d. Th. Ist a′ die Gesamtmenge n/2 KOH, die beim Verseifen verbraucht wird, so ist der Gehalt an Gesamtcarboxyl $\frac{a' \cdot 18}{E}$ % d. Th. (als Dicarbonsäuren berechnet).

Der Gehalt an Lacton bzw. Ester ergibt sich zu

$$\frac{(a'-a) \cdot 36}{E} \text{ \% d. Th.}$$

Zur Bestimmung der Ausbeute an Dicarbonsäure bzw. Monocarbonsäure werden 50 cm³ der methanolischen Lösung mit 200 cm³ dest. Wasser versetzt und hiervon insgesamt 100 cm³ zur Vertreibung des Methanols abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser im Meßkolben auf 250 cm³ aufgefüllt und eine Probe von 50 cm³ dreimal mit je 40 cm³ Benzol ausgeschüttelt. Aus dem Verbrauch der benzolischen Lösung an n/2 KOH (f) + $^1/_5$ des Verbrauchs an n/2 KOH für das Destillat (= $f_{korr.}$) ergibt sich der Gehalt an Monocarbonsäure zu $\frac{f_{korr.} \cdot 180}{E}$ % d. Th.

Ist der Verbrauch der mit Benzol ausgeschüttelten wäßrigen Restlösung e cm³ n/2 KOH, so ist der Gehalt an Dicarbonsäure e · 90/E % d. Th.

Diese nur für Überschlagswerte aus Serienversuchen entwickelte Bestimmungsmethode setzt voraus, daß:

a) mit Methanol keine wesentliche Veresterung eintritt,

b) die mit Methanol + Wasser abdestillierte Säure Valeriansäure ist,

c) beim Ausschütteln mit Benzol die Monocarbonsäure aus der wäßrigen Lösung vom Lösungsmittel extrahiert wird, während die Dicarbonsäure im Wasser bleibt,

d) das Verseifbare aus C_5-Lacton bzw. C_5-Carbonsäureester besteht.

In der nachstehenden Zusammenstellung wurden aus großen Versuchsreihen diejenigen Versuche ausgewählt, die für den jeweiligen Zweck die charakteristischsten Daten lieferten.

Bezüglich der einzelnen Reaktionsbedingungen und ihrer Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wurde folgendes festgestellt:

Tab. VIII

I. Versuche mit 25,0 g Tetrahydrofuran 250—260°
6,5 g Wasser 4 Stunden Reaktionsdauer
60 atü CO Anfangsdruck

	% Adipinsäure	% Valeriansäure	% Valerolacton + Ester
a) $Ni(CO)_4$-*Menge*			
0,25 cm³ $Ni(CO)_4$ + 0,5 g J	kein Umsatz		
5 » » + 0,5 g J	45	9	29
20 » » + 0,5 g J	69	9	21
Die Reaktion setzt erst bei Gegenwart von genügend $Ni(CO)_4$ ein und nimmt mit der $Ni(CO)_4$-Menge zu.			
b) *Art des Nickels*			
10 cm³ $Ni(CO)_4$ + 4,5 g Ni aus $Ni(CO)_4$ + 0,5 g J	63	10	23
Ersatz der Hälfte $Ni(CO)_4$ durch Ni ohne Einfluß.			
c) *Jodkonzentration*			
20 cm³ $Ni(CO)_4$ + 0,25 g J	16	8	12
20 » » + 0,5 g J	69	9	21
20 » » + 2,0 g J	64	19	26
Erhöhung der J-Menge auf das 4-fache ohne Einfluß.			
d) *Verschiedene Jodverbindungen*			
10 cm³ $Ni(CO)_4$ + 1,9 g AgJ	kein Umsatz		
10 » » + 1,5 g CuJ	3,8	3,6	8,9
10 » » + 3,0 g CuJ	13,1	10,7	21,6
20 » » + 0,65 g Trijodkresol	60	22	12
20 » » + 0,52 g Jodoform	70	7	11
20 » » + 0,9 g Jodvaleriansäure	65	14	20
20 » » + 0,5 g 1,4-Dijodbutan	74	17	9
Mit Schwermetalljodiden kein wesentlicher Umsatz, organische Jodverbindungen ähnlich wie Jod wirksam.			
e) *Aktivatoren*			
20 cm³ $Ni(CO)_4$ + 0,38 g J + 0,2 g BiJ_3	65	27	12
20 » » + 0,2 g J + 0,5 g BiJ_3	65	23	11
10 » » + 0,75 g J + 0,39 g BiJ_3	51	29	25

Der Aktivator erhöht bei etwa gleichbleibender Adipinsäurebildung die Bildung der Valeriansäure, maßgebend für die Adipinsäurebildung ist aber die Menge des $Ni(CO)_4$.

II. Versuche mit Veränderung von

			%Adipinsäure	%Valeriansäure	%Valerolacton + Ester
a) *Reaktionstemperatur* (Versuchsdauer 4 Stunden)					
20 cm³ $Ni(CO)_4$	+ 0,25 g J	250—260°	16	8	12
20 » »	+ 0,25 g J	280—290°	39	41	6

Die Carbonsäurebildung nimmt mit steigender Temperatur zu.

b) *Reaktionszeit* (bei 250—260°)					
20 cm³ $Ni(CO)_4$	+ 0,5 g J	4 Stunden	69	9	21
20 » »	+ 0,5 g J	2 Stunden	25	10	16

Die Adipinsäurebildung ist von der Versuchsdauer stärker abhängig als die der Valeriansäure, bzw. des Lactons oder Esters.

c) *Kohlenoxyddruck* (bei 250—260°, 4 Stunden)					
20 cm³ $Ni(CO)_4$	+ 0,5 g J	20 atü CO	69	9	21
20 » »	+ 0,5 g J	30 » »	72	6	26
20 » »	+ 0,5 g J	60 » »	62	20	16

Die Adipinsäurebildung ist vom CO-Druck wenig abhängig, die Valeriansäurebildung nimmt bei höherem Druck zu.

d) *Wassermenge* (bei 250—260°, 4 Stunden, 60 atü CO)					
20 cm³ $Ni(CO)_4$	+ 0,5 g J	ohne Wasser	kein Umsatz		
20 » »	+ 0,5 g J	6,5 g »	69	9	21
20 » »	+ 0,5 g J	13,0 g »	12	4	12

Mit steigendem Wasserzusatz gehen alle Produkte in ihrer Menge zurück.

e) *Ausgangsmaterial* (bei 250—260°, 4 Stunden, 60 atü CO)			
Katalysator 20 cm³ $Ni(CO)_4$ + 0,5 g J			
31,5 g Butandiol-1,4	51	19	18
23,0 g Allylcarbinol	28	19	54
25,0 g Valerolacton	68	15	—

Das mit Tetrahydrofuran im Gleichgewicht stehende Butandiol gibt etwas geringere Ausbeuten, noch geringere liefert Allylcarbinol (jedoch mit starker Lacton-Ester-Bildung), Valerolacton liefert etwa ebensoviel Adipinsäure wie Tetrahydrofuran.

Untersuchung der Konvertierung von Wasserdampf-Kohlenoxydgemischen bei Anwesenheit von Nickelhalogeniden

$$NiJ_2 + 5\,CO + H_2O \longrightarrow Ni(CO)_4 + 2\,HJ + CO_2$$
$$Ni(CO)_4 + 2\,HJ \longrightarrow NiJ_2 + 4\,CO + H_2$$

Tab. IX

Füllung des Autoklaven	Temp. °	Dauer Std.	aufgepr. CO atü	Restgas l	Restgasanalyse CO%	H_2%	CO_2%
39 g NiJ_2 + 32 g H_2O	250	4	80	12,8	38,0	22,9	33,3
27,4 g $NiBr_2$ + 32 g H_2O	250	4	80	7,9	68,2	9,5	12,0
29,6 g $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 19 g H_2O	250	4	80	11,8	77,3	3,9	7,6
27,4 g $NiBr_2$ + 32 g H_2O	290	4	80	13,1	52,3	23,8	23,4
29,6 g $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ + 19 g H_2O	290	4	80	13,3	31,6	31,8	31,2

Umsetzung von Halogenwasserstoff mit $Ni(CO)_4$

Tab. X

Füllung des Autoklaven	Temp. °	Dauer Std.	aufgepr. CO atü	Restgas l	Restgasanalyse CO%	H_2%	CO_2%
64 g HJ 50% + 21 g $Ni(CO)_4$	250	4	—	15,0	41,4	36,1	19,7
41 g HBr 48% + 21 g $Ni(CO)_4$	250	8	—	13,4	72,1	16,0	—
41 g HBr 48% + 21 g $Ni(CO)_4$	290	4	—	12,6	64,6	22,9	5,6

Umsetzung von organischen Halogenverbindungen mit $Ni(CO)_4$

1. In Abwesenheit von Wasser

Wie aus Tab. XI hervorgeht, setzt sich $Ni(CO)_4$ mit Butylbromid zu $NiBr_2$ um. Die Konstitution der organischen Reaktionsprodukte konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Tab. XI

Umsetzung von organischen Halogenverbindungen mit Nickelcarbonyl

Wasser g	Dauer Std.	Restgas l	Restanalyse (%) CO	H_2	CO_2	CH_4	unges. KW	als Ni-Halogenid erhalten, % des Einsatzes an Ni	Halog.	
Ansatz: 68,5 g n-Butylbromid ($^1/_2$ Mol), 42 g Nickelcarbonyl ($^1/_4$ Mol); Temp. 250°										
—	12	21	86,0	—	—	4,1	2,9	88,3	88,7 (Br)	
—	6	21	89,5	9,0	—	—	—	79,9	80,2	
9	15	10,2	89,1	9,0	—	—	—	65,4	65,3	
Ansatz: 38,6 g 1,4-Dijodbutan ($^1/_8$ Mol), 21,4 g $Ni(CO)_4$ ($^1/_8$ Mol); Temp. 210—230°										
4,5	6	7,4	52,0	—	27,0	15,6	—	88,5	93,5 (J)	Adipinsäure isoliert
4,5	6	11,0	28,0	7,9	43,1	19,1	—	75	87,9	» »
18,0	6	10,4	70,9	6,3	9,9	10,0	—	—	—	» »
Ansatz: 26,5 g δ-Jodvaleriansäure ($^1/_8$ Mol), 10,7 g $Ni(CO)_4$ ($^1/_{16}$ Mol); Temp. 210°										
9,0	6	4,0	70,9	12,1	8,6	—	—	nicht best.	95,2 (J)	4,3 g Adipinsäure und 1,5 g isomere Dicarbonsäuren
Ansatz: 71,5 g Brombenzol ($^1/_2$ Mol), 42,8 g $Ni(CO)_4$ ($^1/_4$ Mol); Temp. 250°										
9,0	12	14,2	91,1	—	1,7	3,1	—	nicht best.	94,0 (Br)	25 g Benzoesre. isoliert Schmp. 120°; SZ 457

n-Butylbromid wurde bei 250° mit $Ni(CO)_4$ in einem mit Pt ausgekleideten Schüttelautoklaven umgesetzt, das Reaktionsprodukt mit abs. Äther extrahiert, der ätherunlösliche Rückstand in Wasser gelöst und der Nickel- und Bromgehalt der wäßrigen Lösung bestimmt ($NiBr_2$). Nach Vertreiben des Äthers verblieb eine destillierbare Flüssigkeit, aus der weder n-Octan noch Valeriansäurebromid oder -anhydrid, deren Entstehung denkbar wären, isoliert werden konnten.

2. Unter Zusatz von Wasser

Die Durchführung der Reaktion erfolgte wie im vorhergehenden Versuch, wobei hier außer $NiBr_2$ eine beträchtliche Menge Valeriansäure (SZ 549) entstand. Der Autoklaveninhalt wurde in Wasser gelöst, mit Äther extrahiert und in der wäßrigen Schicht Nickel und Brom bestimmt. Der Ätherextrakt ergab nach Trocknen über Calciumchlorid bei der Destillation folgende Fraktionen:

50—100°	6 g	SZ 80	
100—175°	3 g	» 337	VZ 420
175—178°	25 g	» 418	» 476
Rückstand	3 g	» 382	» 423

Außer n-Butylbromid wurden noch 1,4-Dijodbutan, δ-Jodvaleriansäure und Brombenzol in gleicher Weise mit Nickelcarbonyl umgesetzt.

Kontinuierliche Darstellung der Adipinsäure

Ein Gemisch von Tetrahydrofuran und Wasser (1:1) und Butandiol, das Nickeljodid gelöst enthält, wurde zusammen mit Kohlenoxyd am unteren Ende eines senkrecht stehenden, mit Platin ausgekleideten, beheizten Hochdruckrohres eingepreßt. Das Reaktionsrohr füllte sich allmählich, das Umsetzungsprodukt lief am oberen Ende in einen Abscheider über, während das durchperlende Kohlenoxyd über einen Beruhigungsaufsatz abgeführt wurde. Die im Gas enthaltenen Mengen an Tetrahydrofuran, Nickelcarbonyl und Wasser wurden in einem Druckkühler kondensiert und das nicht umgesetzte Kohlenoxyd mittels einer Gasumlaufpumpe nach Aufheizen erneut dem Reaktionsturm zugeführt. Ebenso wurde das Kondensat aus dem Druckkühler zusammen mit Nickelcarbonyl (zur Aufrechterhaltung des „Nickelspiegels" im Ofen) nach Verdampfen dem Reaktionsturm zugepumpt.

Das in einem Abscheider unter Druck sich sammelnde Reaktionsprodukt wurde langsam entspannt, mit Wasser versetzt und über eine Füllkörpersäule geleitet. Dabei wurde Kohlenoxyd im Gegenstrom geführt und niedrig siedende Anteile, besonders Nickelcarbonyl, aus dem Reaktionsprodukt entfernt. Das mit Nickelcarbonyl beladene Gas gelangte zusammen mit den Ofenabgasen in ein mit Bimsstein gefülltes, auf 170° beheiztes Hochdruckrohr, wobei sich das Carbonyl quantitativ zersetzte. Das so abgeschiedene metallische Nickel konnte daraus durch Behandeln mit Kohlenoxyd unter Druck bei gleicher Temperatur wieder in Nickelcarbonyl umgesetzt und in den Reaktionsprozeß zurückgeführt werden. Aus der wäßrigen Lösung kristallisierte der größte Teil der Adipinsäure aus, in Lösung befanden sich neben Adipinsäure isomere Dicarbonsäuren, in den öligen Anteilen Lacton und Monocarbonsäuren. Wichtig war die Rückgewinnung des im Reaktionsprodukt enthaltenen Jods, das sich vorteilhaft mit metallischem Kupfer binden ließ.

Identifizierung und Konstitutionsaufklärung der Reaktionsprodukte

a) *δ-Valerolacton.* Die Austräge aus drei Versuchen wurden vereinigt, die Adipinsäure durch Absaugen auf einer Nutsche abgetrennt und die vereinigten Filtrate bei 12 mm über einer 60 cm hohen Widmer-Kolonne fraktioniert.

Tab. XII

Fraktion	Übergangstemp. °	g	SZ	VZ	EZ	
1	60— 72	14,5	338	475	137	
2	72— 74	87,0	319	529	210	= I
3	74— 78	103,5	294	527	283	
4	78— 84	14,0	244	534	290	
5	84— 85	97,5	187	540	353	= II
6	85— 87	43,5	161	536	375	
7	87—110	32,0	281	564	283	
8	110—113	41,0	404	643	239	= III
9	113—120	42,0	433	598	165	
Rückstand		343,0	423	593	170	

Die Fraktionen I, II und III wurden getrennt mit Wasser und festem Natriumbicarbonat versetzt, bis die CO_2-Entwicklung aufhörte, und mit Äther ausgeschüttelt. Da durch Natriumbicarbonat nur die Säuren, nicht aber Lactone neutralisiert werden, konnten auf diese Weise drei ätherlösliche Fraktionen erhalten werden, welche weitgehend das Lacton angereichert enthielten (Lacton-Fraktion). Die wäßrigen Anteile wurden mit Schwefelsäure angesäuert und ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt (Säure-Fraktion). Auf diese Weise wurden folgende Fraktionen erhalten:

Tab. XIII

Lacton-Fraktion	Ia = 80 g	SZ 161	VZ 544	EZ 383
Säure- »	Ia = 71 g	» 494	» 518	» 24
Lacton- »	IIa = 60 g	» 14	» 522	» 508
Säure- »	IIa = 73 g	» 384	» 534	» 150
Lacton- »	IIIa = 44 g	» 202	» 461	» 259
Säure- »	IIIa = 55 g	» 595	» 683	» 88

Lacton-Fraktion IIa fiel durch ihre niedrige SZ auf und ergab bei der nochmaligen Destillation unter 5 mm folgende Fraktionen:

Tab. XIV

Fraktion	Temp. °	g	SZ	VZ	EZ	C %	H %	O %
IIa_1	65—72	= 6,2	21	537	516	—	—	—
IIa_2	72—75	= 19,9	11	544	533	60,58	7,98	31,4
IIa_3	75—81	= 11,6	8	533	525	60,57	8,23	31,2
IIa_4	81—82	= 13,2	5,7	528	523	60,98	8,36	30,7
IIa_5	über 82	= 4,0	—	—	—	—	—	—
	$C_5H_8O_2$ berechnet (Valerolacton)		0	560	560	60,00	8,00	32,0

Aus den Fraktionen IIa_2, IIa_3 und IIa_4 fiel nach Zusatz von Hydrazinhydrat beim Erwärmen ein kristallisiertes Hydrazid aus, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Essigester bei 103° schmolz; Mischschmp. mit Hydrazid aus synthetisch gewonnenem δ-Valerolacton 104—106°.

$C_5H_{12}O_2N_2$ (132,2)	Ber. C 45,44	H 9,15	O 24,21	N 21,20
	Gef. » 45,29	» 9,00	» 24,80	» 21,24

Es war anzunehmen, daß sich auch in den Lactonfraktionen Ia und IIIa δ-Valerolacton evtl. in polymerer Form befand. Von der näheren Untersuchung dieser Fraktionen wurde zunächst abgesehen, bei späteren Untersuchungen konnten außer δ-Valerolacton noch weitere isomere Lactone isoliert werden.

b) *Äthylbernsteinsäure.* Aus der Säurefraktion IIIa kristallisierten beim längeren Stehen farblose Kristalle vom Schmp. 94—98° (SZ 727, VZ 750). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform stieg der Schmp. auf 100—102°.

$C_6H_{10}O_4$ (146,1)	Ber.	C 49,31	H 6,90	O 43,8
	Gef.	» 49,62	» 7,17	» 42,9

Auch die Analyse des in Wasser äußerst schwer löslichen Bleisalzes stimmt damit überein. Da wir in dieser Verbindung Äthylbernsteinsäure (Schmp. 100°) vermuteten, wurde diese durch Acetessigester-Synthese dargestellt (Schmp. 100—102°). Mischschmp. 100—102°.

c) *α-Methylglutarsäure.* Aus verschiedenen Versuchen wurden Fraktionen mit den Siedegrenzen 90—100°/12 über eine 40 cm hohe Füllkörpersäule destilliert und dabei neben einem größeren Vorlauf von Valeriansäure folgende Fraktionen isoliert:

1. 120—125°/20	130 g
2. 125—130°/20	210 g
3. 115—120°/3	263 g
4. 120—130°/3	380 g
5. 130—148°/3	38 g
6. 148—175°/3	113 g

Fraktion 4 zeigte SZ 396, VZ 733, EZ 337.

Es wurde angenommen, daß Fraktion 4 weitgehend aus dem Anhydrid der α-Methylglutarsäure besteht. 200 g dieser Fraktion wurden mit 20-proc. Kalilauge verseift und 24 Stunden mit Äther extrahiert. Äther-Rückstand 6 g.

Nach Ansäuern der wäßrigen Lösung und 24-stündiger Ätherextraktion ergab sich ein Rückstand von 225 g, aus dem 105 g Produkt auskristallisierten, die abgesaugt und aus Chloroform/Ligroin umkristallisiert wurden. Schmp. 77—79° (SZ 764, EZ 772, VZ 8).

$C_6H_{10}O_4$ (146,1)	Ber.	C 49,31	H 6,90	O 43,8
	Gef.	» 49,55	» 6,83	» 43,7

Es lag demnach ein weiteres Isomeres der Adipinsäure vor, vermutlich α-Methylglutarsäure Schmp. 80°.

Es ist möglich, daß sich in den Anhydridfraktionen noch weitere Anhydride der Formel $C_7H_{10}O_3$ vorfinden, z. B. Dimethylglutarsäureanhydrid.

Isolierung von α- und γ-Methylbutyrolacton aus den Reaktionsprodukten

1 kg der Fraktionen vom Sdp. 70—140°/2 aus einer Reihe von Autoklavenversuchen (SZ 246,5, VZ 488) wurde mit 1 l Wasser versetzt, langsam Natriumbicarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion eingetragen und die öligen Bestandteile mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers verblieben etwa 450 g Rückstand, die bei der Fraktionierung unter 25 mm über eine Füllkörpersäule folgende Fraktionen ergaben:

1. 60— 96°	22 g	SZ 128	VZ 468
2. 96°	360 g	» 31,7	» 530
3. 96—110°	7 g	» 15,5	» 421
4. 110—115°	10 g	» 23,6	» 300
5. 115—135°	13 g	» 31,0	» 148,5
Rückstand	15 g		

Fraktion 2 lieferte mit Hydrazinhydrat ein Hydrazid, das nach Umkristallisieren aus Alkohol und Äther bei 94° schmolz. Es zeigte mit dem Hydrazid aus α-Methylbutyrolacton, das aus Allylcarbinol durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser hergestellt war[9]), keine Schmp.-Depression. Letzteres ergab gleichfalls keine Depression mit dem Hydrazid des aus Acetobutyrolacton synthetisierten α-Methylbutyrolactons.

Synthese des α-Methylbutyrolactons

46 g Natrium wurden in 800 g Methanol gelöst, nach dem Erkalten 256 g α-Acetobutyrolacton eingetropft und mit Hilfe eines Stickstoffstromes 200 g Brommethyl in die Lösung bei 0° eingebracht. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wurde noch einige Stunden unter Rückfluß erhitzt, das überschüssige Methanol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Äther extrahiert.

Der Ätherrückstand ergab folgende Fraktionen:

1.	60—105°/17	150 g
2.	105—150°/17	9 g
	Rückstand	7 g

Fraktion 1 wurde nochmals über eine Füllkörpersäule fraktioniert:

1a	90—190—195°/760	8 g
1b	195—202°/760	128 g
	Rückstand	13 g

Analyse von Fraktion 1b:

$C_5H_8O_2$ (100,1)	Ber.	C 60,0	H 8,00	O 32,0	VZ 560
	Gef.	» 59,94	» 8,21	» 32,2	» 557

Hydrazid Schmp. roh 91°, umkristallisiert Schmp. 94—95°.

$C_6H_{12}O_2N_2$ Ber. N 21,2 Gef. N 21,5

Bei der gleichartigen Aufarbeitung eines anderen Ansatzes wurde aus der bei 80°/10 siedenden Fraktion ein Hydrazid vom Schmp. 61° erhalten. Dieser Schmp. läßt auf γ-Methylbutyrolacton schließen (Schmp. 67°).

Synthese des γ-Methylbutyrolactons

Pentin-3-diol-2,5 $H_3C—CHOH—C{\equiv}C—CH_2OH$

51,5 g aktives Magnesium (als Methylmagnesiumchlorid) in 1 l Tetrahydrofuran wurden langsam unter Kühlung mit 60 g Propargylalkohol versetzt. Die sich ausscheidende zähe Masse löste sich nach Zugabe von 47 g Acetaldehyd. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise mit Eis und Salzsäure versetzt, ausgeäthert und der Rückstand der Ätherextraktion bei 10 mm destilliert.

	Sdp.	130—135°/10	45 g	
		Rückstand	9 g	
$C_5H_8O_2$ (100,1)	Ber.	C 60,0	H 8,0	O 32,0
	Gef.	» 60,5	» 8,15	» 31,4

Pentandiol-2,5. 20 g Pentindiol, 100 g Methanol, 6 g Raney-Nickel wurden bei 80° unter 100 atü Wasserstoff hydriert und das Hydrierungsprodukt vom Katalysator befreit und destilliert.

Sdp. 120—121°/10 15 g

[9]) Liebigs Ann. Chem. **582**, 66 f. (1953).

γ-Methylbutyrolacton. 15 g Pentandiol-2,5 wurden bei 200° über einen Kupferchromit-Katalysator dehydriert, das Dehydrierungsprodukt destilliert.

Sdp. 88—90°/14 12 g

Hydrazid Schmp. 67—68°.

$C_5H_{12}O_2N_2$ (132,2)	Ber.	C 45,4	H 9,15	N 21,2
	Gef.	» 45,5	» 9,40	» 20,4

Einwirkung von Kohlenoxyd auf substituierte Tetrahydrofurane

2-Methyladipinsäure aus 2-Methyltetrahydrofuran

50 g 2-Methyltetrahydrofuran, 11 g Wasser, 1,5 g Jod und 11 g Nickelbromid wurden in einem V4A-Rollautoklaven etwa 24 Stunden unter 100 atü Kohlenoxyd auf 270° erhitzt. Gesamtmenge des Reaktionsproduktes 21 g.

Die Reaktionsprodukte von verschiedenen Versuchen mit 1,5 g BiOJ und 0,75 g NiJ_2 als Katalysator wurden gemeinsam destilliert. Es ergaben sich 2 Fraktionen:

—100°/20	SZ 362	VZ 437
100—120°/20	» 420	» 493

Rückstand bei 260—270°/2 SZ 646 VZ 662, Ber. VZ 700

Nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte reine 2-Methyl-adipinsäure vom Schmp. 93° erhalten werden.

$C_7H_{12}O_4$	Ber.	C 52,51	H 7,49	Mol.-Gew. 160
	Gef.	» 52,41	» 7,62	» 164 (Dioxan)

2,5-Dimethyladipinsäure aus 2,5-Dimethyltetrahydrofuran

50 g 2,5-Dimethyltetrahydrofuran, 9 g Wasser, 7 cm³ $Ni(CO)_4$, 2 g Jod, 0,5 g BiOJ wurden unter gleichen Bedingungen wie im vorhergehenden Versuch zur Umsetzung gebracht und die Reaktionsprodukte von mehreren Versuchen bis 120°/12 abdestilliert. Der kristalline Rückstand zeigte SZ 620 (Ber. 644). Die rohe Säure ergab folgende Zusammensetzung:

$C_8H_{14}O_4$ (174,2)	Ber.	C 55,16	H 8,04
	Gef.	» 53,45	» 7,73

Das Material ging durch Kriegseinwirkung verloren.

α-Methylglutarsäure aus α-Methylbutyrolacton

50 g α-Methylbutyrolacton, 9 g Wasser, 0,5 g Jod, 7 cm³ Nickelcarbonyl und 0,05 g BiJ_3 wurden in einem 250 cm³ Schüttelautoklaven bei 100—200 atü Kohlenoxyd bei 265° 6 Stunden erhitzt, das Reaktionsprodukt vom Nickelcarbonyl befreit (Menge 55 g, SZ 454, VZ 604), mit $NaHCO_3$ neutralisiert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (10 g) hatte SZ 16,3 und VZ 483 (unverändertes Lacton). Die wäßrig-alkalische Lösung ergab nach dem Ansäuern, Ausäthern und Abdestillieren des Äthers 42 g (SZ 478, VZ 538).

Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten:

— 82°/23	2 g		
1. 82— 87°/23	6 g	SZ 389	VZ 546
2. 87—165°/23	7 g	» 452	» 617
3. 165—205°/23	16 g	» 688	» 735
Rückstand	10 g	» 454	» 604

Aus Fraktion 3 kristallisierte eine Säure aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Brombenzol bei 78° schmolz. Es handelt sich um α-Methylglutarsäure. Daneben wurde in geringer Menge Adipinsäure isoliert.

Tetrahydrofurfurylalkohol und Kohlenoxyd

200 g Tetrahydrofurfurylalkohol, 36 g Wasser, 4 g Jod, 2 g Wismutjodid, 20 cm³ Nickelcarbonyl und 5 g Nickelgrieß wurden in einem Rollautoklaven 9 Stunden auf 255° erhitzt, das Reaktionsprodukt verseift, angesäuert und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand (155 g) destilliert.

1.	— 60°/20	8 g			
2.	60—219°/20	90 g			
	Rückstand	43 g	SZ 256	VZ 315	zähe Masse
Fraktion 2:					
2a	39— 62°/0,3	17 g	SZ 397	VZ 473	
2b	63— 81°/0,3	2 g	» 375	» 498	
2c	83— 98°/0,3	5 g	» 361	» 558	
2d	98—108°/0,3	5 g	» 345	» 418	
2e	108—111°/0,3	2 g	» 328	» 418	
2f	120—160°/0,3	38 g	» 560	» 573	
	Rückstand	2 g			

Aus Fraktion 2e kristallisierte Pimelinsäure aus.

$C_7H_{12}O_4$ (160,2)	Ber.	C 52,5	H 7,5	O 40,0	SZ 700
	Gef.	» 52,7	» 7,5	» 39,8	» 697

II. Einwirkung von Kohlenoxyd auf cyclische Äther bei Anwesenheit von Kobaltkatalysatoren

(H. J. Pistor)

50 g eines Trägerkatalysators (Kieselgel mit 13,2% Kobalt aus Kobaltnitrat und 0,7% Zinnoxyd) wurden in einem 1-l-Rollautoklaven aus Eisen zusammen mit 200 g Tetrahydrofuran und 50 g Wasser unter 200 atü CO während 18 Stdn. bei 160° zur Reaktion gebracht, wobei eine langsame Kohlenoxydaufnahme von insgesamt 66 atü erfolgte. Das Reaktionsprodukt, eine durch Kobaltcarbonyl tiefbraun gefärbte Flüssigkeit, wurde zur weiteren Aufarbeitung mit starker Kalilauge alkalisch gemacht und während 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt; unter Zersetzung des Carbonyls schied sich Kobalthydroxyd ab. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, um darin noch enthaltene geringe Mengen Kobaltcarbonylwasserstoff zu Kobaltsulfat zu zersetzen und 24 Stunden lang mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand ergab bei der Destillation i. V. 51 g 76-proc. δ-Valerolacton. Aus 200 g Tetrahydrofuran waren demnach 39 g δ-Valerolacton und 12 g Nebenprodukte entstanden.

Der Anteil an Valerolacton errechnete sich aus der EZ, die Adipinsäuremenge aus der SZ der Fraktionen des Ätherrückstandes.

Eine Verunreinigung des erhaltenen δ-Valerolactons durch andere isomere Lactone konnte nicht festgestellt werden.

Mit Kobaltkatalysatoren entsteht demnach aus Tetrahydrofuran ausschließlich δ-Valerolacton, während bekanntlich mit Nickel und Jod neben δ-Valerolacton auch isomere Valerolactone, wie α- und γ-Methylbutyrolacton erhalten werden.

In den nachfolgenden Tabellen sind eine Anzahl von Versuchen mit verschiedenen Bedingungen wiedergegeben. Die Berechnung der Ausbeuten erfolgte nach obigem Beispiel.

Tab. XV

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren

Angewandt: 200 g Tetrahydrofuran, 50 g Wasser, Temp. 160°, Dauer 18 Stunden, Druck 200 atü

Katalysator 50 g Kieselgel mit	Druck-abnahme at	Ätherextrakt bis 120° dest., Rückstand		
		g	δ Valerolacton %	Adipinsäure %
10,0% Co + MgO	14	wenig	—	—
7,9% Co + 4,7% Sn	13 10	19 13	—	—
13,2% Co + 5,3% Zn	23	30	wenig	—
14,4% Co + 3,7% Sb	28	52	49	5,6
14,0% Sb (ohne Co-Vgl.)	4	22	sehr gut	—
15,6% Co + 0,4% Cd	89	81,5	53	8,0
12,4% Co + 10% Thoriumoxyd	88	69	63	5,0
12,4 %Co + 10% Thorium	45	59	70	4,0

Tab. XVI

Versuche mit Kobaltkatalysatoren unter Zusatz von Valerolacton und Aktivatoren

200 g Tetrahydrofuran — 160°
20 g Valerolacton — 18 Stunden
50 g Wasser — 200—240 atü

Katalysator: 20 g $CoCO_3$			Ausbeute an Adipinsäure (% d. Th.)
»	+	5 g CuCN	4—9
»	+	5 g CuJ	
»	+	5 g P rot	
»	+	50 g Al_2O_3	
»	+	2 g CoS	
»	+	5 g $ZnCO_3$	
»	+	0,5 g $Mg(OH)_2$	8
»	+	10 g $Ca(OH)_2$	30
»	+	10 g $Mg(OH)_2$	35
»	+	2 g S	11
»	+	250 mg H_2S	12

Nur mit alkalischen Zusätzen wie $Ca(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$ wird eine Adipinsäureausbeute von 30—35% erzielt, Schwefel und Schwefelwasserstoff sind nur schwach wirksam.

Tab. XVII

Einfluß des Wasserzusatzes

200 g Tetrahydrofuran, 160°, 18 Stunden, 200 atü

Katalysator 25 g Kieselgel mit	g Wasser	Ätherextrakt bis 120° dest., Rückstand		
		g	δ-Valerolacton %	Adipinsäure %
Co (aus $CoCO_3$) + Cr_2O_3	50	49	51	7
	100	68	51	—
	150	53	74	1
	200	20	70	—
Co + Pb (aus $CoCO_3$ + $PbCO_3$)	50	121	47	5
	100	84	61,2	2
	150	39	75	2
Co + MgO + MnO (aus den Carbonaten) + 0,1 g CoS	100	39	72	—

Die Höchstausbeute an δ-Valerolacton wird also bei 150 g Wasser auf 200 g Tetrahydrofuran erreicht. Versuche ohne Wasserzusatz brachten überhaupt keinen Umsatz.

Tab. XVIII

Einfluß von Temperatur und Versuchsdauer

200 g Tetrahydrofuran + 20 g δ-Valerolacton, 50 g Wasser, 200 atü,

Katalysator 20 g $CoCO_3$

Temp. °	Dauer Stdn.	Ätherextrakt bis 120° dest., Rückstand			
		g	SZ	VZ	δ-Valerolacton %
120	36	38	—	—	sehr wenig
160	18	130	82	336	46,5
190	18	100	—	—	40,0
220	18	11	—	—	—
160	16	95	51	336	50
160	18	130	81	336	46,5
160	22	143	—	—	50
Mit 20 g Kobaltacetat + 10 cm^3 Eisessig					
100	14	21	288	523	—
160	13	33	104	467	63
200—280	20	10	104	305	36

Die optimale Temperatur liegt somit in diesem Falle um 160°, die optimale Versuchszeit beträgt etwa 20 Stunden.

Tab. XIX

Bei Verwendung von δ-Valerolacton statt Tetrahydrofuran wurden die besten Ergebnisse in folgenden Versuchen erzielt:

Katalysator	g Valerolacton	g Wasser	Temp. °	g Adipinsäure
5 g $CoCO_3$ + 2 g ThO_2 + 5 g BiJ_3	50	12,5	160	18,0
6 g $CoCO_3$ + 2 g ThO_2 + 5 g BiJ_3	60	14	185	15,7
5 g $CoCO_3$ + 5 g J	60	10	185	11,7
5 g $CoCO_3$ + 1 cm^3 H_2SO_4	60	10	185	9,5

Die Weiterreaktion des δ-Valerolactons zu Adipinsäure verläuft also mit mäßigen Ausbeuten.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde Butandiol-1,4 und Butadien als Ausgangsmaterial verwendet. Aus Butandiol wurden dabei maximal ($CoCO_3$, 160°, 18 Stunden) 16% δ-Valerolacton und 6% Adipinsäure erhalten, bei Butadien wurde starke Verharzung beobachtet.

III. Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf cyclische Äther in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren

(H. J. Pistor)

In einem 1-l-Rollautoklaven aus Kupfer oder Eisen wurden bei 140—180° 200 g Tetrahydrofuran (2% Wassergehalt) mit 10% Raney-Kobalt-Paste als Katalysator unter 200 atü eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff (1:1) während einer Dauer von 8—12 Stunden zur Umsetzung gebracht. Sobald keine Gasaufnahme mehr erfolgte, wurde der Autoklav abgekühlt, das Restgas entspannt, nach Spülung des freien Gasraumes im Autoklaven 100 atü Wasserstoff aufgepreßt und während 4 Stunden bei 200° nachhydriert.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in der gleichen Weise wie bei den vorausgegangenen Versuchen.

Es zeigte sich in dieser Versuchsreihe, daß die Wirkung der Kobaltkatalysatoren durch Alkalizusatz aufgehoben, durch Säurezusatz verbessert wird. In Versuchen mit Kobaltacetat unter Zusatz von KOH, K_2CO_3 oder MgO wurde keine Adipinsäure gebildet.

Versuche mit Kobaltacetat + Eisessig ließen wieder den Einfluß eines Wasserzusatzes erkennen.

Tab. XX

Katalysator	g Tetrahydrofuran	g Wasser	Temp. °	Stdn.	CO : H_2	δ-Valerolacton g	Adipinsäure g
5 g Co-acetat + 2,5 cm^3 Eisessig	200	—	120	11	3:1	7,7	2,6
20 g Co-acetat + 10 cm^3 Eisessig	200	—	160	12	3:1	47,6	8,6
20 g Co-acetat + 10 cm^3 Eisessig	200	50	160	11	3:1	53,2	8,3
20 g Co-acetat	200	60	160	11	3:1	45,3	11,3
20 g Co-acetat	150	150	160–200	20	1:1	9,8	2,8

Die Reaktion setzt erst bei Temperaturen über 120° merklich ein. Geringe Wasserzusätze beeinflussen die Reaktion wenig, größere Zusätze hemmen sie, ebenso wird die Reaktion auch, und zwar vollständig, durch basische Zusätze wie MgO gehemmt. Zusatz von Eisessig bewirkt keine Steigerung des Umsatzes.

Identifizierung und Konstitutionsaufklärung der Reaktionsprodukte

1. *Diole.* 300 g Tetrahydrofuran und 40 g Fischer-Tropsch-Katalysator wurden in einem eisernen 1-l-Rollautoklaven während 8 Stunden bei 150° mit Kohlenoxyd und Wasserstoff (1:1) bei 200 atü Druck behandelt. Gasaufnahme 316 at.

Nach Erkalten des Autoklaven wurde entspannt, mit Stickstoff gespült, 100 atü Wasserstoff aufgepreßt und während 4 Stunden bei 200° nachhydriert.

Der Reaktionsaustrag (470 g), eine vollkommen farblose, ölige Flüssigkeit, ergab nach Absaugen vom Katalysator folgende Fraktionen:

60— 80°/760	50 g	
80—100°/760	97 g	A (enthält 50 g Wasser)
100—130°/760	7 g	A
55— 70°/15	7,2 g	B
70— 90°/15	30 g	B
90—130°/15	38 g	B
130—190°/15	85 g	C
190—220°/15	37 g	C
Rest	50 g	(farblose, hochviskose Masse)

Fraktion A ergab nach Abtrennung des Wassers 30 g Butanol. Aus Fraktion B wurden nach nochmaliger Fraktionierung und Ausschütteln mit heißer, gesättigter Kaliumcarbonatlösung (zwecks Abtrennung von Lactonen) 60 g einer bei 82—85°/17 siedenden Substanz isoliert.

Fraktion C ließ sich durch Destillation in mehrere Fraktionen aufteilen, die alle wasserlöslich waren und OHZ zwischen 800 und 1000 (Acetylmethode) zeigten.

Die Analyse der niederen Fraktionen stimmte auf die Zusammensetzung von Pentandiol und die der höheren (z. B. Fraktion Sdp. 125°/3) auf Hexandiole.

$C_6H_{14}O_2$ (118,2)	Ber.	C 61,0	H 11,94	O 27,1
	Gef.	» 61,9	» 11,49	» 26,6

2. *Oxymethyltetrahydropyran.* Die oben unter Fraktion B (Bruttoformel $C_6H_{12}O_2$, OHZ = 480) erwähnte Substanz wurde bei Verwendung von Kobaltcarbonyl als Katalysator in Ausbeuten bis zu 50% d. Th. erhalten. Besonders hohe Ausbeuten wurden bei Zusatz geringer Mengen Mineralsäure, z. B. Phosphorsäure oder Schwefelsäure, erhalten.

Zur Konstitutionsaufklärung wurde das Oxymethyltetrahydropyran mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert und neben Bernstein- und Glutarsäure eine wasserlösliche, bei 103—105°/10 siedende Carbonsäure isoliert, deren Analyse und Säurezahl auf Tetrahydropyrancarbonsäure hinweist.

Hydrierung der Verbindung zu Tetrahydropyran

250 g des vermutlichen Oxymethyltetrahydropyrans wurden in einem V2A-Autoklaven mit 25 g Chrom-Nickelkatalysator während 10 Stunden bei 270° und 220 atü Wasserstoff hydriert. Das Abgas enthielt 92% Methan. Aus 225 g Hydrierungsprodukt konnten durch Fraktionierung neben etwa 20 g nicht umgesetztem Ausgangsmaterial 128 g reines Tetrahydropyran isoliert werden.

Überführung von Tetrahydropyran in Pimelinsäure

Durch Umsetzung des Tetrahydropyrans mit 48-proc. HBr im geschlossenen Bombenrohr bei 90° wurde Dibrompentan gewonnen und dieses durch Umsetzung mit NaCN in das Dinitril übergeführt. Dieses ergab (ohne Isolierung) nach Verseifen mit 80-proc. Schwefelsäure die entsprechende Dicarbonsäure.

Aus 23 g Tetrahydropyran wurden 15 g Pimelinsäure isoliert (Schmp. 104—105°, SZ gef. 691, ber. 712).

$C_7H_{12}O_4$ (160,2)	Ber.	C 52,49	H 7,55	O 40,0
	Gef.	» 52,19	» 7,81	» 40,0

Alkalischmelze von Oxymethyltetrahydropyran zu Adipinsäure

75 g Substanz wurden zusammen mit 100 g NaOH und 150 g Wasser im Autoklaven während 4 Stunden auf 320° erhitzt, der Austrag angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt kristallisierten 12 g aus, die nach Umkristallisieren aus Wasser den Schmp. 152° und die SZ 752 zeigten.

$C_6H_{10}O_4$ (146,1)	Ber.	C 49,40	H 6,85	O 43,9
	Gef.	» 49,73	» 6,88	» 43,8

Die Mutterlaugen schieden weitere leichter lösliche Säuren aus (SZ 812). Es handelte sich um Gemische von Adipin- und Glutarsäure, die nicht näher untersucht wurden.

3. δ-*Valerolacton.* δ-Valerolacton konnte in den Reaktionsausträgen (insbesondere bei Verwendung von Kobaltacetat als Katalysator) durch Versetzen einer Probe des bei 120—140°/12 übergehenden Destillates mit Hydrazinhydrat nachgewiesen werden, wobei ein Hydrazid nach kurzem Stehen auskristallisiert. Schmp. (aus Alkohol) 106—108°, Mischschmp. mit dem Hydrazid von δ-Valerolacton 106—108°.

$C_5H_{10}O_2N_2$ (130,2)	Ber.	C 45,44	H 9,15	O 24,2	N 21,2
	Gef.	» 45,61	» 9,12	» 23,9	» 21,9

Carbonylierung V

Zur Kenntnis der Metallcarbonyle und Metallcarbonylwasserstoffe

Von *Walter Reppe* und Mitarbeitern

(Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein)

(Mit 8 Figuren im Text)

(Eingelaufen am 29. Mai 1953)

In den vorausgegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, welche Bedeutung die Metallcarbonyle für eine Reihe neuer organischer Synthesen erlangt haben. Im Rahmen dieser Untersuchungen war es notwendig geworden, daß wir uns auch mit der Darstellung der

Metallcarbonyle befaßten, zumal das Problem der Regenerierung von Nickelsalzlösungen zu Nickelcarbonyl bei der Synthese von Acrylsäureestern aus Acetylen, Kohlenoxyd und Alkoholen nach dem stöchiometrischen Verfahren (s. Carbonylierung I) wichtig geworden war.

Nicht weniger bedeutsam schien es uns, die von W. Hieber entdeckten Metallcarbonylwasserstoffe[1]) in den Kreis unserer Arbeiten mit einzubeziehen, Verfahren zu ihrer Darstellung zu entwickeln, ihre Eigenschaften zu untersuchen und vor allem ihre Eignung als Katalysatoren für wissenschaftlich und technisch interessante neuartige Synthesen zu prüfen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt den etwa im Frühjahr 1945 erreichten Stand unserer Untersuchungen.

1. Nickelcarbonyl aus ammoniakalischen Nickelsalzlösungen

(Mitbearb. von *C. Schuster, H. Keller, H. Kröper* und *Th. Klein*)

Bei der stöchiometrischen Darstellung der Acrylsäure fallen große Mengen wäßriger Nickelchloridlösungen an, deren Nickelgehalt auf wirtschaftliche Weise wieder regeneriert werden sollte. An Stelle des alten Verfahrens (Fällung des Nickels als Hydroxyd, Entwässerung zu Nickeloxyd und Überführung in Nickelcarbonyl durch Erhitzen mit Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck) fanden wir, daß sich das gesamte Nickel aus der ammoniakalischen Nickelsalzlösung mit Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck bei Temperaturen um 170° quantitativ in Nickelcarbonyl überführen läßt:[2])

$$4\,CO + Ni\,Cl_2 + 2\,NH_3 + H_2O + CO \rightarrow Ni(CO)_4 + 2\,NH_4Cl + CO_2$$

$$Ni(NH_3)_6Cl_2 + 5\,CO + 2\,H_2O \rightarrow Ni(CO)_4 + 2\,NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3 + 2\,NH_3$$

Für die Gewinnung des Nickelcarbonyls aus wäßrigen Nickelsalzlösungen ist eine bestimmte Mindestkonzentration an Ammoniak erforderlich. Bei Verwendung von 2 Mol Ammoniak auf 2 Mol Nickelsalz tritt mit Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck noch keine Nickelcarbonylbildung ein; sie setzt erst bei etwa 4 Mol Ammoniak auf 1 Mol Nickelsalz ein und nimmt mit steigender Ammoniakkonzentration weiter zu (Fig. 1).

[1]) Zusammenfassende Darstellung: W. Hieber, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946, Bd. **24**; Anorganische Chemie, Teil II, S. 120ff.; Naturwissenschaften **19**, 360 (1931); Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2340, 2831 (1931); Z. anorg. allg. Chem. **204**, 145, 165 (1932), **212**, 145 (1933); Angew. Chem. **64**, 465, 480 (1952); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 235 (1953).

[2]) DBP 855845 vom 22. 11. 1939, BASF (W. Reppe).

Am günstigsten erwies sich ein Verhältnis von 6 Mol Ammoniak zu 1 Mol Nickelchlorid. Unter diesen Bedingungen liegt das Reaktionsoptimum der Nickelcarbonylbildung zwischen 150 und 180° bei 150 atü (Fig. 2). Oberhalb 180° beginnt sich das Nickelcarbonyl

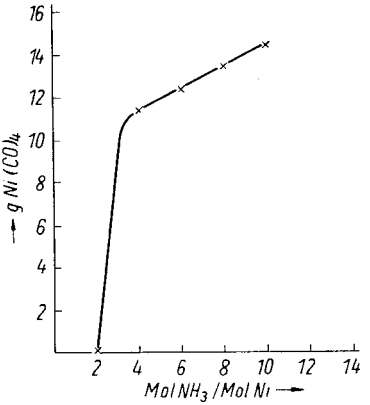


Fig. 1. Abhängigkeit der Nickelcarbonylbildung von der Ammoniak-Konzentration (150°, 150 atü CO, 4 Std.)

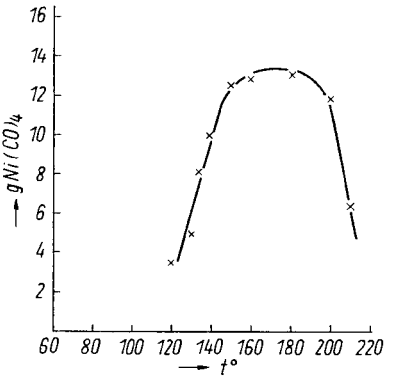


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Nickelcarbonylbildung (150 atü CO, 6 Mol NH_3/Mol $NiCl_2$, 4 Std.)

wieder zu zersetzen. Bei Drucksteigerung erhöht sich die Umsetzungsgeschwindigkeit, bei geringerem Kohlenoxyddruck fällt die Carbonylbildung ab (Fig. 3).

Die Abhängigkeit der Reaktionsdauer der Nickelcarbonylbildung von Druck und Temperatur zeigt Fig. 4.

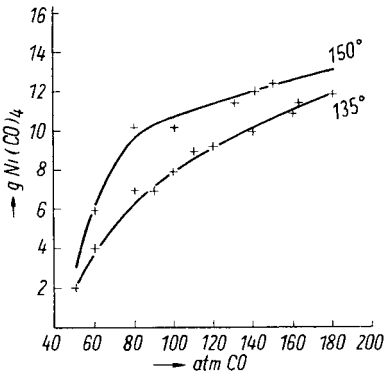


Fig. 3. Druckabhängigkeit der Nickelcarbonylbildung (135 bzw. 150°, 6 Mol NH_3/Mol $NiCl_2$, 4 Std.)

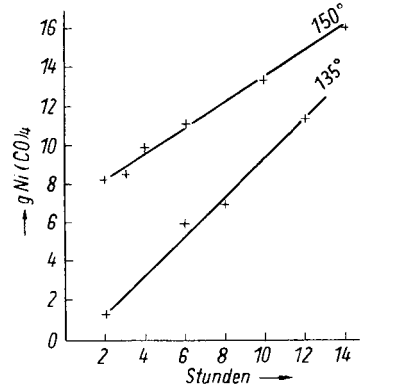


Fig. 4. Abhängigkeit d. Nickelcarbonylbildung von der Reaktionszeit (150 atü CO, 135 bzw. 150°, 6 Mol NH_3/Mol $NiCl_2$)

Diese Versuche ergaben, daß die günstigsten Reaktionsbedingungen für die Bildung von Nickelcarbonyl aus Nickelchlorid bei Temperaturen von 150—180°, hohem Kohlenoxyddruck und einem Ni/NH_3-Verhältnis von mindestens 1:6, besser noch bei einem Ammoniaküberschuß über das stöchiometrische Verhältnis im Nickelhexamminchlorid hinaus, gegeben sind.

Die Nickelhexamminchlorid-Komplexverbindung erwies sich bis jetzt als günstigste Ausgangsbasis für die Gewinnung von Nickelcarbonyl aus Nickelsalzen, obwohl sie verhältnismäßig wenig löslich ist:

21°	13,8 %	$Ni(NH_3)_6Cl_2$	entspr. 3,5% Ni
30°	15,8 %	»	» 4,0% Ni
50°	19,75%	»	» 5,0% Ni

Versuche, die Bildung von Nickelcarbonyl durch Zusätze zu beschleunigen, brachten keine nennenswerte Ergebnisse.

2. Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff

(Mitbearb. von *H. Schlenk* und *E. Reindl*)

Bei Übertragung der Reaktion auf Kobaltsalze erhält man (gleichfalls mit großem Ammoniaküberschuß) Kobaltcarbonylwasserstoff bzw. dessen Salze:

$$4\,CO + Co\,[Cl_2 + 2\,NH_3 + H_2O + CO] \rightarrow 2\,Co(CO)_4H + 4\,NH_4Cl + 3\,CO_2$$

$$4\,CO + Co\,[Cl_2 + 2\,NH_3 + H_2O + CO]$$

$$2\,Co(NH_3)_6Cl_2 + 11\,CO + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,Co(CO)_4H + 4\,NH_4Cl + 3\,(NH_4)_2CO_3 + 2\,NH_3$$

Kobaltcarbonylwasserstoff wird durch weitere CO-Einwirkung nicht in das Carbonyl übergeführt.

Der entstandene Kobaltcarbonylwasserstoff geht mit vorhandenem Kobaltchlorid zunächst in sein Kobaltsalz:

$$2\,Co(CO)_4H + CoCl_2 + 2\,NH_3 \rightarrow [Co(CO)_4]_2Co + 2\,NH_4Cl$$

bzw. mit überschüssig angewendetem Ammoniak in sein Ammoniumsalz über:

$$Co(CO)_4H + NH_3 \rightarrow Co(CO)_4NH_4$$

Beim Ansäuern mit starken Säuren, wie Phosphorsäure, wird Kobaltcarbonylwasserstoff in Freiheit gesetzt[3]), der sich bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Kobaltcarbonyl zersetzt.

Führt man das Ansäuern unter starker Kühlung durch, so kann man den in Freiheit gesetzten Kobaltcarbonylwasserstoff bei

[3]) Siehe W. Hieber u. H. Schulten, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 29 (1937).

mäßigem Vakuum abdestillieren und in einer Tiefkühlvorlage kondensieren. Dabei wird zweckmäßig der Kobaltcarbonylwasserstoff in chemisch indifferenten Lösungsmitteln, wie n-Heptan u. a., aufgelöst; derartige Lösungen sind bis etwa 50° beständig. Wäßrige Lösungen seiner Alkalisalze sind dagegen bis etwa 100° stabil, sie können sogar für kurze Zeit auf etwa 200° erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt (s. Fig. 5).

3. Eisencarbonyl und Eisencarbonylwasserstoff

(Mitbearb. von *H. Schlenk*)

Wendet man die Reaktion auf Eisenverbindungen an, so entsteht mit zweiwertigen Eisensalzen, z. B. mit ammoniakalischen Lösungen von Mohr'schem Salz, zunächst Eisencarbonylwasserstoff, der durch weitere Einwirkung von CO quantitativ in Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff übergeführt werden kann[4]).

Durch Dosierung der Kohlenoxydmenge bzw. rechtzeitiges Abbrechen der Kohlenoxydbehandlung gelingt es, die Reaktion auf der Stufe des Eisencarbonylwasserstoffs anzuhalten:

$$\begin{array}{l} Fe\,|\,SO_4 + 2NH_3 + H\,|\,H\,|\,O + CO \\ 4\,CO \qquad\qquad\quad H\,|\,H\,|\,O + CO \end{array} \rightarrow Fe(CO)_4H_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2CO_2$$

$$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + 6NH_3 + 4H_2O + 6CO \rightarrow Fe(CO)_4H_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 2(NH_4)_2CO_3$$

Bei ungenügender Kohlenoxydzufuhr erhält man auch in diesem Falle Ammoniumsalze des Eisencarbonylwasserstoffs; die Isolierung der freien Säure kann nach der gleichen Methode wie beim Kobaltcarbonylwasserstoff durchgeführt werden, doch muß das Abdestillieren bei Hochvakuum und tiefer Temperatur (—10°) erfolgen[5]).

Der freie Eisencarbonylwasserstoff ist äußerst unbeständig (Fig. 5). Neutrale Lösungen seiner Salze zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur, alkalische Lösungen bei 100° sehr schnell (s. Tab. I).

4. Eigenschaften von Kobalt- und Eisencarbonylwasserstoff[6])

(z. T. mitbearbeitet von *E. Reindl*)

Über die Metallcarbonyle und -carbonylwasserstoffe lag bei Beginn dieser Untersuchungen ab 1941 bereits umfangreiches Unter-

[4]) DRP 753618 vom 5. 1. 1940, BASF (W. Reppe, H. Schlenk).
[5]) Siehe W. Hieber u. H. Vetter, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 145 (1933).
[6]) W. Hieber u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **232**, 29 (1937), **236**, 83 (1938).

suchungsmaterial[7]) vor. Die Darstellung der Carbonylwasserstoffe erfolgte mit Hilfe der sogenannten „Basenreaktion“:

$$\begin{aligned} Fe(CO)_5 + 2\,NaOH &\rightarrow Fe(CO)_4H_2 + Na_2CO_3 \\ 3\,Co(CO)_4 + 2\,NaOH &\rightarrow 2\,Co(CO)_4H + Co(CO)_3 + Na_2CO_3 \end{aligned}$$

An Stelle von NaOH und $Ba(OH)_2$ verwendeten wir u. a. sek. Natriumphosphat, Natriumsilikat sowie Alkalizinkate und -chromite, wobei sich mit fortschreitender Carbonylwasserstoffbildung bei Natriumsilikat Kieselsäure, bei Zinkaten und Chromiten die entsprechenden Hydroxyde abschieden.

Wir fanden dabei, daß Eisencarbonylwasserstoff in alkalischer Lösung unter Kohlenoxyddruck quantitativ in Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff übergeführt werden kann. Das entstandene Eisenpentacarbonyl setzt sich von neuem mit vorhandenem überschüssigem Alkali unter Bildung von Eisencarbonylwasserstoff um, der seinerseits wieder mit Kohlenoxyd unter Rückbildung von Eisenpentacarbonyl reagiert. Diese Umsetzung verläuft bis zum Verbrauch des gesamten Alkali zur Carbonatbildung unter Bildung der äquivalenten Menge Wasserstoff. Es liegt hier eine bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhter Temperatur verlaufende Kohlenoxydkonvertierung vor:

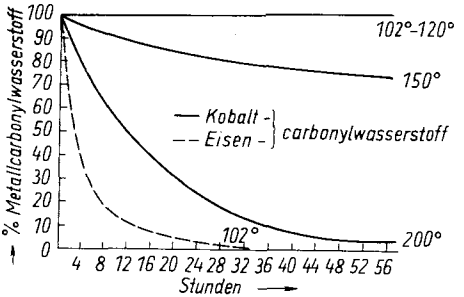


Fig. 5. Thermisches Verhalten von Kobalt- und Eisencarbonylwasserstoff (Kaliumsalz des Kobaltcarbonylwasserstoffs in neutraler Lösung, Natriumsalz des Eisencarbonylwasserstoffs in schwach alkalischer Lösung)

$$\begin{aligned} Fe(CO)_4H_2 + CO &\rightarrow Fe(CO)_5 + H_2 \\ Fe(CO)_5 + H_2O &\rightarrow Fe(CO)_4H_2 + CO_2 \\ \hline CO + H_2O &\rightarrow CO_2 + H_2 \end{aligned}$$

Wir versuchten nun, diese Reaktion katalytisch zu gestalten mit dem Ziel, den bei der Reaktion entstehenden Wasserstoff für neue organische Synthesen (s. Carb. VI) nutzbar zu machen. Dazu war es notwendig, Basen zu finden, die basisch genug sind, um die „Basenreaktion“ zu geben und die das entstehende Kohlendioxyd nur lose binden (s. Carbonylierung VI, S. 134).

[7]) Siehe auch H. Hock u. H. Stuhlmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 431 (1929); Chemiker-Ztg. **55**, 874 (1931); F. Feigl u. P. Krumholz, Mh. Chem. **59**, 314 (1931), Z. anorg. allg. Chem. **215**, 242 (1933); G. W. Coleman u. A. A. Blanchard, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2160 (1936).

Am geeignetsten erwies sich bisher die beim Alkazid-Verfahren[8]) verwendete α-Dimethylaminopropionsäure in Form ihrer Alkalisalze (s. Carbonylierung VI).

Die korrodierenden Eigenschaften des Kobaltcarbonylwasserstoffs in unseren technischen Versuchsapparaturen, die Leichtigkeit der hydrolytischen Spaltbarkeit wäßrig-alkalischer Lösungen von Eisencarbonylwasserstoff sowie das Verhalten beider Carbonylwasserstoffe bei der Titration ließen vermuten, daß es sich bei der Kobaltverbindung um eine starke, bei der des Eisens um eine schwächere Säure handelt[9]).

Nachweis des Säurecharakters von Kobalt- und Eisen-carbonylwasserstoff[10])

Kobaltcarbonylwasserstoff läßt sich wie eine starke Säure acidimetrisch mit Natronlauge und Methylorange oder Phenolphtalein als Indikator titrieren; sowohl von der sauren wie von der alkalischen Seite her ist der Umschlagspunkt des Indikators gleich scharf. Im Gegensatz hierzu ist die acidimetrische Titration beim Eisencarbonylwasserstoff infolge durch Zersetzungserscheinungen bedingter Verfärbungen ziemlich unsicher.

Die bei Kobaltcarbonylwasserstoff gefundenen acidimetrischen Werte stimmten praktisch mit den Reduktionswerten überein, die bei der Titration mit Methylenblau im sauren p_H-Bereich (Gegenwart von Essigsäure) gefunden wurden. Diese Bestimmung ist beim Eisencarbonylwasserstoff schon in alkalischem Milieu möglich.

Die potentiometrische Titration des Kobaltcarbonylwasserstoffs wurde bei —10 bis —20° mit einer wäßrig-acetonischen Natronlauge vorgenommen[11]). Nach der Titrationskurve (Fig. 6) liegt der Kobaltcarbonylwasserstoff als starke Säure vor[12]).

---

[8]) Siehe H. Bähr, Chem. Fabrik **11**, 283 (1938).

[9]) Nach 1945, also nachdem wir grundsätzlich die damals noch sehr umstrittene Säurenatur der Metallcarbonylwasserstoffe erkannt hatten, wurde eine Reihe von Untersuchungen über den Säurecharakter und die reduzierenden Eigenschaften dieser Verbindung veröffentlicht, s. P. Krumholz u. H. M. A. Stettiner, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3035 (1949); W. Hieber u. W. Hübel, Z. Naturforsch. **7b**, 322 (1952); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 235 (1953).

[10]) Vgl. W. Hieber u. W. Hübel. l. c.

[11]) Bearb. von W. Schuhknecht.

[12]) W. Hieber u. W. Hübel (l. c.) haben neuerdings mit einer wesentlich verfeinerten Versuchsanordnung die potentiometrische Titration des Kobaltcarbonylwasserstoffs in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht; nach ihren Messungen entspricht die Säurestärke des Kobaltcarbonylwasserstoffs mehr der von Salpetersäure als der von Halogenwasserstoffsäuren.

Ob allerdings das gesamte Kobalt als Kobaltcarbonylwasserstoff vorliegt oder auch wenigstens zum Teil andere Bindungsformen des Kobalts in Betracht kommen, bleibt noch unentschieden; die analytisch bestimmten Co-Gehalte zeigen einen Überschuß an Co gegenüber dem für Kobaltcarbonylwasserstoff geforderten theoretischen Wert.

Wesentlich größere Schwierigkeiten als die Titration des Kobaltcarbonylwasserstoffs bereitet die potentiometrische Titration von

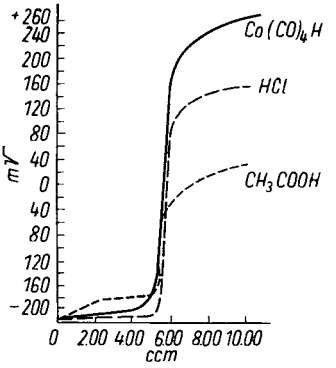


Fig. 6. Potentiometrische Titration von Kobaltcarbonylwasserstoff

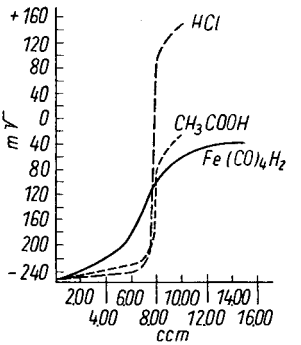


Fig. 7. Potentiometrische Titration von Eisencarbonylwasserstoff

Eisencarbonylwasserstoff. Sie wurde bei unseren Versuchen (W. Schuhknecht) in Methanol-Wasser 1:1 ausgeführt. Die Titrationskurve (Fig. 7) zeigt, daß Eisencarbonylwasserstoff in Lösung eine wesentlich schwächere Säure als Kobaltcarbonylwasserstoff darstellt[13]).

Auch bei Eisencarbonylwasserstofflösungen zeigen die Bestimmungen des Eisengehaltes höhere Werte an als theoretisch möglich. Es konnte auch hier nicht entschieden werden, in welcher Form dieses überschüssige Eisen vorliegt.

Für den Charakter des Kobaltcarbonylwasserstoffs als starke Säure und den des Eisencarbonylwasserstoffs als relativ schwache Säure sprechen auch die Ergebnisse der Bestimmung der Leitfähigkeit in Aceton, Methanol, Methanol-Wasser und Wasser, die bei 0^0 bis -40^0 durchgeführt wurden (bearb. von H. Binkele).

[13]) Wir hatten seinerzeit (s. Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946, Bd. **36**, 148) dem Eisencarbonylwasserstoff den Charakter einer einbasischen Säure von der Stärke der Monochloressigsäure zugeschrieben, da die unter den erschwerten Bedingungen der Kriegszeit aufgenommene Potentialkurve keinen 2. Knick zeigte. P. Krumholz u. H. M. A. Stettiner (l. c.) konnten zeigen, daß der Eisencarbonylwasserstoff 2 Reihen von Salzen bilden kann, W. Hieber u. W. Hübel (l. c.) gelang es, den Eisencarbonylwasserstoff als zweibasische schwache Säure zu erkennen. Die 1. Dissoziationsstufe entspricht etwa jener der Essigsäure, die 2. jener der zweiten Dissoziationsstufe des Schwefelwasserstoffs.

Verhalten von Kobaltcarbonylwasserstoff in Lösungsmitteln

(Bearb. von *H. Kröper*)

Im Hinblick auf die Rolle, die dem Kobaltcarbonylwasserstoff bei der Carbonylierung von Alkoholen und cyclischen Äthern zuerteilt wurde (s. Carbonylierung IV), war es notwendig, das Verhalten von Lösungen von freiem Kobaltcarbonylwasserstoff in organischen Lösungsmitteln zu untersuchen.

In inerten Lösungsmitteln wie n-Heptan ist Kobaltcarbonylwasserstoff bei niedrigen Temperaturen relativ stabil. Bei 60° wird der größte Teil des Kobaltcarbonylwasserstoffs zersetzt; nach Erhitzen auf 100° können nur noch minimale Mengen nachgewiesen werden (s. Tab. II). Destilliert man seine Lösung in n-Heptan bei 22 mm und 32°, so können etwa 90% wieder gefaßt werden.

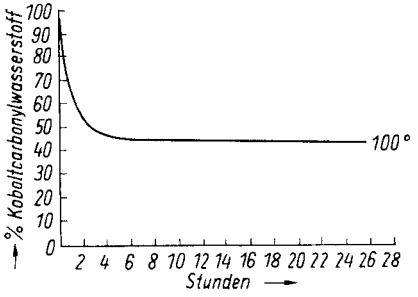


Fig. 8. Verhalten von alkoholischen Lösungen von Kobaltcarbonylwasserstoff bei 100°

Im Gegensatz zu den Lösungen in n-Heptan läßt sich Kobaltcarbonylwasserstoff aus seinen Lösungen in Alkohol bzw. Tetrahydrofuran nur zum kleinen Teil durch Destillation i. V. bei niedrigen Temperaturen wiedergewinnen.

Um das Verhalten von Kobaltcarbonylwasserstofflösungen beim Erhitzen unter Druck zu untersuchen, wurden Lösungen in Alkohol, Tetrahydrofuran und n-Heptan in platinierten Autoklaven (zur Ausschaltung störender katalytischer Einflüsse von Fremdmetallen) auf Temperaturen von 60—140° erhitzt. Eine Zersetzung des Carbonylwasserstoffs machte sich durch Anstieg des Druckes bemerkbar.

In äthylalkoholischer Lösung konnten auch nach längerem Erhitzen noch etwa 40% des ursprünglichen Titers bestimmt werden (Tab. II, Fig. 8).

Oberhalb 100° sinkt der Gehalt an Kobaltcarbonylwasserstoff, bestimmt durch Alkali- bzw. Methylenblauverbrauch, weiter ab, bei 140° ist er minimal.

Lösungen von Kobaltcarbonylwasserstoff in Tetrahydrofuran zeigen sowohl in drucklosen Versuchen wie im Autoklaven einen raschen Rückgang des Titers. Bei einer Destillation von Kobaltcarbonylwasserstoff aus seiner Lösung in Tetrahydrofuran bei

0,1 mm und 5° Höchsttemperatur konnten nur etwa 10% des ursprünglichen Gehaltes gefunden werden. Wesentlich stärker als bei Äthylalkohol ist der Rückgang beim Erhitzen der Tetrahydrofuranlösungen im Autoklaven (s. Tab. II).

Dieses Verhalten des Kobaltcarbonylwasserstoffs in seinen Lösungen in Alkohol und Tetrahydrofuran, im Vergleich zu dem in inerten Lösungsmitteln, kann nun so gedeutet werden, daß neben dem rein thermischen Zerfall, der in allen Lösungsmitteln beobachtet wird, irgendeine Umsetzung des Kobaltcarbonylwasserstoffs mit dem Alkohol bzw. Tetrahydrofuran möglich erscheint. Diese Anschauung wurde schon bei der Carbonylierung von Alkoholen und cyclischen Äthern (s. Carbonylierung IV) für eine Erklärung des Reaktionsablaufes herangezogen. In den dort aufgestellten Reaktionsschemata werden als Zwischenstufen Gebilde aus Kobaltcarbonylwasserstoff und Alkohol bzw. dem aufgespaltenen cyclischen Äther angenommen. Bei den Carbonylierungsbedingungen kann sich aus den als Katalysatoren dienenden Kobaltverbindungen unter dem Einfluß des verdichteten Kohlenoxyds und in Gegenwart von Alkohol[14]) bzw. Tetrahydrofuran (in diesem Falle in Gegenwart von Spuren Wasser bzw. mit Kohlenoxyd-Wasserstoff) Kobaltcarbonylwasserstoff bilden, der nun, dank seiner Säurenatur, die Carbonylierung in gleicher Weise ermöglicht wie Nickelverbindungen in Gegenwart von Halogenverbindungen (s. Carbonylierung IV). In beiden Fällen scheinen also relativ starke Säuren — Kobaltcarbonylwasserstoff bzw. Halogenwasserstoffsäure — am Reaktionsgeschehen beteiligt zu sein.

In Ergänzung zu diesen Versuchen wurde auch das Verhalten von Lösungen des Kobaltcarbonylwasserstoffs in n-Heptan in Gegenwart von Propylen geprüft. Dabei zeigte sich, daß unter sehr milden Bedingungen keine Reaktion mit Propylen eintritt; destilliert man eine bei −60° mit Propylen versetzte Lösung von Kobaltcarbonylwasserstoff in n-Heptan bei 0,1 mm und 10° Höchsttemperatur, so werden etwa 96% des eingesetzten Carbonylwasserstoffs wiedergefunden. Bei höheren Temperaturen reagiert Kobaltcarbonylwasserstoff in Anwesenheit von Kohlenoxyd-Wasserstoff mit Propylen unter Bildung von n- und Isobutyraldehyd. Unsere Hypothese der Beteiligung des Kobaltcarbonylwasserstoffs an unseren Carbonylierungsreaktionen gab damals auch eine Erklärung des Reaktionsverlaufes der Oxo-Synthese[15]).

[14]) W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 261 (1930).

[15]) Spätere Deutungsversuche des Reaktionsmechanismus der Oxosynthese gehen nach derselben Richtung, s. H. Adkins u. G. Krsek, J. Amer. chem. Soc. **70**, 383 (1948); O. Roelen, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946, Bd. **36**, 166 (1948); O. Klopfer, Angew. Chem. **61**, 266 (1949); s. a. C. Schuster, Fortschr. chem. Forsch. **2**, 340 (1951).

Beschreibung der Versuche

I. Darstellung von Nickel-, Kobalt- und Eisencarbonyl, sowie von Kobalt- und Eisencarbonylwasserstoff

1. Eine Lösung von 20,5 g Nickelchlorid ($NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$) in 40 cm³ Wasser wurde mit 35 g 18,6-proc. Ammoniak versetzt und in einem Schüttelautoklaven von 250 cm³ bei 90° unter 50 atü Kohlenoxyd solange erhitzt, bis keine Druckabnahme mehr erfolgte (Dauer 24 Stunden). Bei 120° verlief die CO-Aufnahme wesentlich schneller. Nach Abkühlen des Autoklaven auf —10° wurde das Kohlenoxyd entspannt, aus dem Reaktionsprodukt das entstandene Nickelcarbonyl von der wäßrigen Schicht abgetrennt und destilliert. Die Ausbeute war praktisch quantitativ.

2. In gleicher Weise wurde eine Lösung von 14,9 g Nickelformiat in 25 g 18,6-proc. Ammoniak bei 80° und 100 atü CO zur Umsetzung gebracht. Die Ausbeute an Nickelcarbonyl betrug etwa 50%. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Anwendung von Nickelacetat und -propionat erzielt.

3. Unter den obigen Versuchsbedingungen wurden 70 g Kobaltsulfat, 100 cm³ Wasser und 35 g 18,6-proc. Ammoniak 16 Stunden bei 140° und 110 atü CO umgesetzt. Nach Abkühlen des Autoklaven und Entspannen des Kohlenoxyds wurde das Reaktionsprodukt in einem geschlossenen, mit einer Tiefkühlvorlage verbundenen Gefäß unter Durchleiten von Stickstoff mit konz. Salzsäure angesäuert, das gebildete Kobaltcarbonyl abfiltriert und durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt (Ausbeute 66% ber. auf das angewandte Kobalt).

4. Unter den gleichen Bedingungen wurden 60 g Kobaltchlorid ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$), 5 g Ammoniumchlorid, 180 g 18,6-proc. Ammoniak und 150 g Wasser bei 120° und 95 atü CO in 18 Stunden umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim vorhergehenden Versuch, aber unter Verwendung von Phosphorsäure. Auf die eingesetzte Kobaltmenge berechnet, wurden 56,3% Kobaltcarbonyl und 9,7% Kobaltcarbonylwasserstoff erhalten.

5. Zur Darstellung von Eisenpentacarbonyl wurden bei gleicher Arbeitsmethode folgende Ansätze gewählt:

a) 100,0 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$
26,5 g Ammoniumchlorid
100,0 cm³ Wasser
180,0 g Ammoniaklösung 18,6-proc.

b) 14,0 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$
150,0 cm³ Wasser
170,0 g Ammoniaklösung 18,6-proc.

Temp. 80°, Kohlenoxyddruck 115 atü, Dauer 16 Stunden, Ausbeute 40 bis 50% d. Th.

Ermittlung der günstigsten Versuchsbedingungen für Nickelcarbonyl

Die Versuche wurden in Schüttelautoklaven von 250 cm³ Inhalt ausgeführt. Anfangs wurden jeweils 100 cm³ einer wäßrigen Lösung von Nickelhexamminchlorid (1 Mol im Liter) angewendet. Später wurde mit Lösungen gearbeitet, die 1 Mol Nickelchlorid und 6 Mol Ammoniak im Liter enthielten.

Bei Untersuchungen über den Einfluß der Ammoniakkonzentration ergab sich, daß bei einem Verhältnis von 2 Mol NH_3 auf 1 Mol Ni noch kein Nickelcarbonyl gewonnen werden kann. Die Nickelcarbonylbildung setzte mit 4 Mol NH_3 pro Mol Ni ein und nahm mit steigender Ammoniakkonzentration zu. Die in Fig. 1 gezeigte Kurve wurde bei 150°, 150 atü CO und einer Reaktionsdauer von 4 Stunden aufgenommen. Bei Verwendung von Ammoniak im Überschuß wurde die Bildung des Nickelcarbonyls weiter begünstigt.

Die Temperaturkurve in Fig. 2 wurde so ermittelt, daß jeweils 100 cm^3 einer wäßrigen Lösung, die pro Liter 1 Mol $NiCl_2$ und 6 Mol NH_3 enthielt, 4 Stunden unter 150 atü CO (Anfangsdruck 20—30 atü) auf die Versuchstemperatur erhitzt wurden. Da bei den verschiedenen Temperaturen die Abkühlungszeit die Ausbeuten beeinflußte, mußten die Produkte möglichst rasch abgekühlt werden. Die Temperaturkurve zeigt ein ausgeprägtes Reaktionsmaximum zwischen 150 und 180°. In 4 Stunden waren bei 180° und 150 atü CO 13,2 g $Ni(CO)_4$ (77,6% d. Th.) gebildet. Bei niedrigeren Temperaturen ging die Bildung des Nickelcarbonyls wesentlich langsamer vor sich. Über 180° machte sich mit steigender Temperatur die Zersetzung des Nickelcarbonyls sehr stark bemerkbar, wodurch die Ausbeute herabgedrückt wurde.

Die in Fig. 3 gezeigten Druckkurven wurden unter den obigen Bedingungen aufgenommen, um den Einfluß der Drucksteigerung auf die Zeitausbeute festzustellen. Aus diesen Kurven ist deutlich zu entnehmen, daß bei Kohlenoxyddrucken bis zu 60 atü nur eine langsame Nickelcarbonylbildung erfolgt, zwischen 60 und 100 atü eine schnellere Reaktion einsetzt und mit steigendem Druck die Bildungsgeschwindigkeit noch weiter zunimmt.

Fig. 4 zeigt in zwei Kurven die Abhängigkeit der Nickelcarbonylausbeute von der Reaktionsdauer bei Temperaturen von 135° und 150° und einem Kohlenoxyddruck von 150 atü. Die Kurve für 150° zeigt z. B., daß bei dieser Temperatur nach 10 Stunden Reaktionsdauer 13,5 g $Ni(CO)_4$, nach 14 Stunden 16 g abdestilliert werden konnten, das sind 79,4% bzw. 94,1% d. Th. Die Kurven geben ferner zu erkennen, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Nickelcarbonyls stark temperaturabhängig ist.

Für die kontinuierliche Durchführung der Reaktion wurde die Nickelhexamminsalzlösung zusammen mit Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck fortlaufend dem unteren Ende eines beheizten senkrecht stehenden Reaktionsturmes zugepumpt. Die Lösung verließ am oberen Ende praktisch nickelfrei den Turm, während das entstandene Nickelcarbonyl aus dem im Kreislauf geführten Kohlenoxyd in einem Druckkühler kondensiert wurde. Das Kohlenoxyd sättigte sich beim Durchleiten durch die Reaktionslösung mit Ammoniak entsprechend dessen Partialdruck. Dabei verarmte die Nickelhexamminlösung an Ammoniak, was zu einer Verschlechterung des Umsatzes führte. Das im Kohlenoxyd enthaltene Ammoniak kondensierte sich zusammen mit dem Nickelcarbonyl und mußte, um das Verhältnis von 6 Mol NH_3 auf 1 Mol Ni aufrechtzuerhalten, abgetrennt und fortlaufend dem Reaktionsturm wieder zugeführt werden.

Die bei der Reaktion entstehende Kohlensäure fand sich in der entnickelten Lösung als Ammoniumcarbonat. Technisch ließe sich aus dieser Lösung das gesamte Ammoniak durch Austreiben mittels Kalkmilch zurückgewinnen.

II. Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine wäßrige Lösung des Bariumsalzes von Eisencarbonylwasserstoff

Eisenpentacarbonyl wurde unter Stickstoff in einem Schüttelzylinder mit $Ba(OH)_2$ im Überschuß versetzt und solange geschüttelt, bis alles Pentacarbonyl in Lösung gegangen und in das Bariumsalz des Eisencarbonylwasserstoffs

übergeführt war. Das entstandene Bariumcarbonat wurde unter Luftausschluß filtriert und im Filtrat der Gehalt an Carbonylwasserstoff mit Methylenblau titriert. Bei sorgfältigem Luftausschluß war die Ausbeute an carbonylwasserstoffsaurem Barium quantitativ.

176 g $Fe(CO)_4H_2$, 226 g $Ba(OH)_2$ in Form einer entsprechenden Menge des Bariumsalzes des Eisencarbonylwasserstoffs + überschüssigem $Ba(OH)_2$ und 2260 g Wasser wurden in einem Hofer-Rührautoklaven unter 100 atü CO auf 50—54° erhitzt. Bei dieser Temperatur setzte die Kohlenoxydaufnahme ein:

50—55°	11 Stunden	100—120 atü	22 at CO-Aufnahme
65—70°	10 »	100—120 »	10 »
80—90°	23 »	127—129 »	—

Der Autoklav wurde über mehrere Tiefkühlvorlagen und eine Gasuhr entspannt (insgesamt 182 l Abgas):

CO_2 0,4 C_2H_4 — O_2 0,1 CO 74 H_2 17,5 CH_4 0,6 Vol.%

Dann wurde der Autoklav bei geöffnetem Ventil erhitzt und das zurückgebildete $Fe(CO)_5$ herausdestilliert. Ber. 189 g, gef. 165 g. Der Rückstand im Autoklav bestand aus einer schwach rotgelben Lösung und einem grauen Niederschlag, in dem $Fe(CO)_4H_2$ nicht mehr nachweisbar war. Die Lösung war gegen Phenolphthalein neutral. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet (88 g). Er enthielt 97% $BaCO_3$ und etwas Fe_2O_3, das Filtrat 198 g $Ba(OOCH)_2$: HCOOH ber. 80 g (auf gef. Ba··), gef. 76 g.

Zum gleichen Ergebnis führten Versuche, bei denen an Stelle des Bariumsalzes des Eisencarbonylwasserstoffs + $Ba(OH)_2$ mit dem Natriumsalz + NaOH gearbeitet wurde.

III. Beständigkeit von Eisencarbonylwasserstoff in alkalischer Lösung beim Erhitzen

Die Apparatur bestand aus einem Rundkolben mit seitlich angesetztem Hahn und einem Rückflußkühler, dessen Ausgang mit einer Tiefkühlvorlage und anschließend mit einem kalibrierten Gasauffanggefäß verbunden war.

Nachdem die Apparatur mit sauerstoffreiem Stickstoff gespült war, wurde die alkalische Eisencarbonylwasserstofflösung unter schwachem Vakuum durch den seitlich angesetzten Hahn eingesaugt und der Unterdruck mit sauerstoffreiem Stickstoff ausgeglichen. Der Kolben wurde nun in ein Heizbad gesetzt, auf etwas über 100° erhitzt und diese Temperatur jeweils längere Zeit konstant gehalten.

Die bei der Zersetzung auftretenden Gase wurden laufend gemessen und analysiert. Die zur Titration des jeweils noch vorhandenen Eisencarbonylwasserstoffs benötigte Substanzmenge wurde mittels einer 1 cm^3-Pipette am seitlichen Hahn unter Spülung mit Stickstoff entnommen und mit Methylenblau titriert.

20 g $Fe(CO)_5$ (0,1 Mol), 12 g NaOH (0,3 Mol) und 84 g H_2O wurden in der beschriebenen Apparatur 128 Stunden lang auf 102° erhitzt. Im Laufe dieser Zeit wurden über 12 l Gas abgespalten, das neben Spuren Methan aus Kohlenoxyd (etwa 42 Vol%) und Wasserstoff (etwa 58 Vol%) bestand. Das Verhältnis H_2:CO fiel von etwa 4,3 nach einer Stunde Erhitzen sehr rasch auf etwa 1,3 und blieb über lange Zeit praktisch auf diesem Werte stehen.

Tab. I

Thermisches Verhalten von Eisencarbonylwasserstoff bei 102°
20 g $Fe(CO)_5$, 12 g NaOH, 84 g H_2O (= 16,5 g $Fe(CO)_4H_2$)

nach Stdn.	zersetzt	
	g	%
$1^1/_2$	4,3	26,1
$2^1/_2$	6,9	41,8
$4^1/_2$	9,6	58,2
6	11,7	70,9
$10^1/_2$	13,8	83,8
18	15,2	92,2
32	16,3	98,7

IV. Potentiometrische Bestimmung von Kobalt- und Eisencarbonylwasserstoff

(Bearbeitet von *W. Schuhknecht*)

Die ersten Titrationsversuche an Kobaltcarbonylwasserstoff erfolgten in vorgelegter Aceton-Wasser-Lösung 1:1 in einem Titriergefäß, in dessen Korkstopfen die als Indikator dienende verspiegelte Glaselektrode, das mit KCl-Lösung beschickte Heberrohr der Kalomel-Elektrode, der Rührer sowie ein Glasrohr zum Überleiten von reinem Stickstoff eingeführt waren. Im Korkstopfen befand sich eine weitere Öffnung zum Einführen der Spitze der mit wäßrig-acetonischer Natronlauge beschickten Bürette. Das Titriergefäß wurde in Eis bzw. Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt und die zu titrierende Lösung durch Überleiten von reinem Stickstoff vor Oxydation durch Luftsauerstoff geschützt.

Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen mißlangen zunächst die Titrationen, da der Kobaltcarbonylwasserstoff bei der durch die langsame Einstellung des Potentials bedingten langen Dauer der Titration sich bereits stark zersetzte.

Es wurde daher eine hahnlose Bürette mit Temperiermantel angefertigt und unter Umkehrung des bisherigen Verfahrens im Titrationsgefäß vorgelegte, eisgekühlte Natronlauge (NaOH in Aceton-Wasser-Gemisch [1:1]) mit der Carbonylwasserstofflösung bei 0° titriert. Diese konnte während der Titration auf —10 bis —20° gehalten werden.

Die Titrationskurve (Fig. 6) entspricht der einer starken Säure, was besonders deutlich wird, wenn man sie mit den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Potentialkurven von Salzsäure und Essigsäure gleicher Normalität vergleicht. Der gleiche Überschuß an $Co(CO)_4H$ bewirkte einen stärkeren Potentialanstieg als Salzsäure; diese Erscheinung könnte durch das Lösungsmittel mitbedingt sein.

Aus dem Kobaltgehalt von 66,4 g Kobalt pro Grammäquivalent statt des theoretischen Wertes von 58,94 g ergibt sich, daß etwa 10% des Kobalts in anderer Bindung vorliegen müssen.

Die Titration der Eisencarbonylwasserstofflösung bereitete wegen ihrer viel geringeren Beständigkeit größere Schwierigkeiten. Da sich der Eisencarbonylwasserstoff bereits mit Aceton umsetzte, wurde für die Titration eine Lösung in Methanol-Wasser 1:1 angewandt, mit welcher NaOH in Methanol-Wasser 1:1 titriert wurde. Als Titrationstemperatur mußte in diesem Fall —10° gewählt werden. Fig. 7 zeigt, daß die Eisencarbonylwasserstofflösung nur als schwache Säure anzusprechen ist. Zum Vergleich sind die Titrationskurven von Essigsäure und Salzsäure in die graphische Darstellung eingezeichnet.

Die Eisencarbonylwasserstofflösung enthielt je Grammäquivalent 75,2 g Eisen statt des theoretischen Wertes von 55,89 g, d. h. über 20% des vorhandenen Eisens lagen nicht als $Fe(CO)_4H_2$ vor.

V. Verhalten von Kobaltcarbonylwasserstoff in Äthanol, Heptan und Tetrahydrofuran

(Bearb. von *H. Kröper*)

Darstellung von Kobaltcarbonylwasserstoff

225 g Kobaltchlorid ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), 140 g Ammoniumchlorid, 980 g 20-proc. Ammoniak und 842 g Wasser wurden bei 140—150° unter 200 atü CO 24 Stunden erhitzt, das gesamte Reaktionsprodukt in einem Rührkolben bei —21° (Eis-Kochsalz) unter einem Vakuum von 1—2 mm durch langsames Zutropfen von 500 g Phosphorsäure zersetzt und der abdestillierende Kobaltcarbonylwasserstoff in einer mit Aceton-Kohlensäure tiefgekühlten Vorlage bei —50 bis —70° aufgefangen. Nach Zusatz der gesamten Phosphorsäuremenge und Erwärmen auf etwa 10° konnte der Kobaltcarbonylwasserstoff aus der Lösung restlos gewonnen werden. Er wurde einer Destillation unterworfen, in tiefgekühltem abs. Alkohol kondensiert und die Lösung bei —50° aufbewahrt.

Zur Bestimmung des Gehaltes der alkoholischen Lösung wurden unter Durchleiten von sauerstoffreiem Stickstoff 2 cm³ der Lösung bei —20° abpipettiert, mit einem auf —20° gekühlten Gemisch von 35 cm³ Alkohol und 5 cm³ Wasser verdünnt und bei fortwährendem Spülen des Titrationsraumes mit sauerstoffreiem Stickstoff mit n/10 Natronlauge bzw. n/20 Methylenblaulösung titriert. Die alkoholische Lösung wurde auf etwa 0,75 n Konzentration von Kobaltcarbonylwasserstoff eingestellt, d. h. auf einen Verbrauch von 14—16 cm³ n/10 NaOH je 2 cm³ Lösung.

In gleicher Weise wurden Lösungen von Kobaltcarbonylwasserstoff in n-Heptan bzw. in Tetrahydrofuran hergestellt.

Verhalten in Äthanol. In 274 g abs. Äthylalkohol wurden bei —20° 52 g Kobaltcarbonylwasserstoff eingeleitet, so daß sich eine 15,95-proc. Lösung ergab (D 0,9 bei —20°); 2 cm³ der Lösung verbrauchten bei der Titration 15 cm³ n/10 NaOH = 14,4 g $Co(CO)_4H$ auf 100 cm³.

Nach 8-tägigem Stehen der Lösung bei —50° verbrauchten 2 cm³ obiger Lösung bei —20° nur noch 13,55 cm³ n/10 NaOH. Demnach waren 10% des Kobaltcarbonylwasserstoffs zersetzt oder vom Alkohol chemisch gebunden.

100 cm³ einer Lösung von Kobaltcarbonylwasserstoff in Alkohol (2 cm³ = 4,22 cm³ n/10 NaOH, 36,5 g $Co(CO)_4H$ im l) wurden im Hochvakuum im Stickstoffstrom bei 0,1 mm und einer Höchsttemperatur von +5° destilliert. Titration bei —20°: 2 cm³ verbrauchten 3,42 cm³ n/10 NaOH (29,4 g $Co(CO)_4H$ im l). 19,5% des Carbonylwasserstoffs waren bei der Wiedergewinnung zersetzt oder gebunden.

In gleicher Weise wurden 150 cm³ einer Lösung von Kobaltcarbonylwasserstoff in Alkohol, die nach mehrstündigem Erhitzen im Autoklaven auf 100° noch 5,25 cm³ n/10 NaOH auf 2 cm³ Lösung verbrauchten (45,2 g $Co(CO)_4H$ im l), der Destillation bei 1 mm und 0° unterworfen und das Destillat in 2 Vorlagen aufgefangen und vor der Analyse auf je 100 cm³ aufgefüllt:

1. Vorlage: 2 cm³ verbrauchten 0,70 cm³ n/10 NaOH = 6 g $Co(CO)_4H$ im l
2. » 2 cm³ » 0,20 cm³ » = 1,7 g » »

Bei der Destillation unter 1 mm bei 0° blieben also nur 17% $Co(CO)_4H$ unzersetzt.

70 cm³ einer Lösung von Kobaltcarbonylwasserstoff in Alkohol, die nach mehrstündigem Erhitzen im Autoklaven auf 100° noch einen Verbrauch von 6,6 cm³ n/10 NaOH auf 2 cm³ Lösung aufwies (56,8 g $Co(CO)_4H$ im l), wurden unter Vakuum von 18 mm zwischen —50 und +18° überdestilliert und das Destillat in 2 Vorlagen bei verschiedenen Temperaturen kondensiert und auf je 100 cm³ aufgefüllt:

1. Vorlage (0°) 2 cm³ verbrauchten 0,28 cm³ n/10 NaOH
2. » (—10°) 2 cm³ » 0,10 cm³ »

Bei dem höheren Druck von 18 mm und der entsprechend höheren Temperatur blieben somit nur noch 8% des ursprünglichen Carbonylwasserstoffs erhalten.

Tetrahydrofuran. Eine Lösung von Kobaltcarbonylwasserstoff in Tetrahydrofuran mit einem Verbrauch von 12,50 cm³ n/10 NaOH auf 2 cm³ Lösung (107,5 g $Co(CO)_4H$ im l) wurde bei 0,1 mm bis zu einer Höchsttemperatur von +5° destilliert.

Das in einer Tiefkühlvorlage (—60°) erhaltene Kondensat ergab bei der Titration für 2 cm³ einen Verbrauch von 1,5 cm³ n/10 NaOH (12,9 g $Co(CO)_4H$ im l); 88% des Kobaltcarbonylwasserstoffs sind demnach zerstört bzw. mit Tetrahydrofuran in Reaktion getreten.

n-Heptan. In 200 g n-Heptan wurden 40 g Kobaltcarbonylwasserstoff bei —20° eingeleitet, so daß eine 16,65-proc. Lösung vorlag (D —20° etwa 0,84). 2 cm³ der Lösung verbrauchten 15,50 cm³ n/10 NaOH, entsprechend 133 g $Co(CO)_4H$ im l.

60 cm³ dieser Lösung wurden bei +32° i. V. bei 22 mm destilliert. 2 cm³ des Destillates verbrauchten 13,9 cm³ n/10 NaOH (119,5 g $Co(CO)_4H$ im l). 10,5% des Carbonylwasserstoffs waren demnach bei der Wiedergewinnung zersetzt.

n-Heptan-Propylen. 50 cm³ einer Lösung von Kobaltcarbonylwasserstoff in n-Heptan mit einem Verbrauch von 12,8 cm³ n/10 NaOH auf 2 cm³ Lösung (110 g $Co(CO)_4H$ im l) wurden bei —60° mit 30 g Propylen versetzt, bei 0,1 mm bis zu einer Höchsttemperatur von +10° destilliert und das Destillat in einer Tiefkühlvorlage bei —60° aufgefangen. Die Vorlage wurde längere Zeit auf —20° gehalten, bis alles Propylen entfernt war, und die zurückbleibende Lösung von Carbonylwasserstoff in n-Heptan bei —20° titriert. 2 cm³ des auf das Volumen der Ausgangslösung aufgefüllten Destillats verbrauchten 12,3 cm³ n/10 NaOH (106 g $Co(CO)_4H$ im l), Verlust 3,6%. Es war demnach keine stabile Anlagerungsverbindung von Kobaltcarbonylwasserstoff mit Propylen entstanden.

Verhalten von Lösungen von Kobaltcarbonylwasserstoff beim Erhitzen unter Druck

60—70 cm³ alkoh. Lösung von Kobaltcarbonylwasserstoff wurden in einem mit Platin ausgekleideten Schüttelautoklaven bei Temperaturen von 60, 100, 120, 130, 135 und 140° bei verschiedener Versuchsdauer in einem Thermostaten erhitzt. Je nach Temperatur und Versuchsdauer trat eine Zersetzung des Kobaltcarbonylwasserstoffs ein, die sich in einem Druckanstieg bemerkbar machte. Der Autoklav wurde nach raschem Abkühlen auf —60 bis —50° entspannt, die Zersetzungsgase über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen und durch Gasanalyse darin Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe bestimmt. Die Bestimmung des unzersetzten Carbonylwasserstoffs im Reaktionsprodukt erfolgte in der gleichen Weise wie bei der Ausgangslösung. Ebenso wurde

auch die Temperaturabhängigkeit der Lösungen von Kobaltcarbonylwasserstoff in Tetrahydrofuran und n-Heptan untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der nachstehenden Tab. II mitgeteilt (s. a. Fig. 8).

Tab. II

Verhalten von Kobaltcarbonylwasserstoff-Lösungen beim Erhitzen

Temp.	eingesetzt g $Co(CO)_4H$*)	Dauer Stdn.	nach dem Erhitzen $Co(CO)_4H$*)		Reaktionsgas $CO:H_2$ Vol%
			g	%	
			in Äthylalkohol		
60	7,23	1	2,69	37,2	54:46
	7,44	4	2,66	35,8	61:39
	7,44	12	2,88	38,7	—
100	3,28	1/4	2,71	82,5	73:27
	11,15	1/2	5,67	50,9	67:33
	8,57	1	3,10	36,2	59:41
	7,65	4	3,13	41,0	68:32
	7,65	8	3,46	45,2	65:35
	7,65	12	3,88	50,8	89:11
	7,05	24	3,30	46,8	77:23
120	7,42	1	2,67	36,0	—
130	8,09	1	2,64	32,8	—
	6,85	2	1,97	29,1	81:19
	7,44	4	2,48	33,3	79:21
	7,44	8	2,33	31,2	80:20
140	6,34	1	0,02	0,4	91:9
	3,44	2	0,13	3,8	86:14
			in Tetrahydrofuran		
60	5,48	2	0,69	12,6	—
100	5,38	2	0,1	1,8	—
			in n-Heptan		
60	5,28	4	0,86	1,6	32:68
	5,28	8	0,69	1,3	37:63
	7,46	14	0,17	2,3	—
100	5,28	4	0,06	1,14	69:31
	5,28	8	0,06	1,14	70:30

*) Durch Titration mit n/20 Methylenblau-Lösung bestimmt.

Carbonylierung VI

Synthesen mit Metallcarbonylwasserstoffen

Von *Walter Reppe* und *Hellmuth Vetter*

(Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein)

(Eingelaufen am 29. Mai 1953)

Bei unseren Arbeiten über Metallcarbonylwasserstoffe zeigte sich, daß Eisencarbonylwasserstoff $[Fe(CO)_4H_2]$ in alkalischer Lösung durch Kohlenoxyd unter Druck quantitativ in Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff übergeführt werden kann. Das entstandene Eisenpentacarbonyl bildet mit dem überschüssigen Alkali nach der „Basenreaktion" W. Hiebers[1]) Carbonylwasserstoff zurück, der wieder mit Kohlenoxyd zu Eisenpentacarbonyl umgesetzt wird. Es findet also letzten Endes eine bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur verlaufende Konvertierung von Kohlenoxyd mit Wasser statt (vgl. S. 121).

Wir führten nun diese Reaktion, bei der in Anwesenheit von Kohlenoxyd reaktionsfähiger Wasserstoff entsteht, in Gegenwart von Olefinen und Wasser bzw. Olefinen und Ammoniak bzw. primären, sekundären oder tertiären Aminen sowie von Acetylenen und deren Derivaten durch. Außer Eisencarbonylwasserstoff wurde auch Kobaltcarbonylwasserstoff herangezogen. Bei diesen Untersuchungen wurden teilweise überraschende Ergebnisse erzielt, da es gelang, die Konvertierung mit Eisencarbonyl als Katalysator in organische Synthesen einzuschalten, die für verschiedene technisch wichtige Produkte neue Zugangswege eröffneten.

I. Einwirkung von Eisencarbonylwasserstoff auf Olefine

Beim Einpressen von Äthylen in eine wäßrig-alkalische Lösung von Eisencarbonylwasserstoff entstehen bei etwa 100° neben wenig n-Propanol höhersiedende Alkohole und organische Säuren (Ameisensäure, Propionsäure usw.) (s. Tab. I). Die höheren Alkohole bilden sich wahrscheinlich aus intermediär entstandenem Propionaldehyd durch anschließende Crotonisierung und Hydrierung. Zum gleichen Ergebnis gelangt man bei der direkten Einwirkung von Äthylen auf

[1]) Siehe Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946, Band **36**, 146, Fußnote 308.

Eisenpentacarbonyl und wäßriges Alkali. Bei dieser Umsetzung beobachteten wir die Entstehung von Eisen(II)hydrogencarbonat:

$$H_2Fe(CO)_4 + CH_2{=}CH_2 + 4H_2O \longrightarrow 2CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + Fe(HCO_3)_2$$

Es gelang uns jedoch bei stöchiometrischem Mengenverhältnis nicht, die Reaktion in einheitlicher Richtung zu lenken.

Für die katalytische Durchführung der Reaktion[2]) nach dem vereinfachten Schema[3]):

$$\begin{array}{ll} 2Fe(CO)_5 + 2H_2O & \longrightarrow 2\,H_2Fe(CO)_4 + 2CO_2 \\ 2H_2Fe(CO)_4 + 2CO & \longrightarrow 2\,Fe(CO)_5 + 2H_2 \\ H_2C{=}CH_2 + CO + 2H_2 & \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH \\ \hline H_2C{=}CH_2 + 3CO + 2H_2O & \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH + 2CO_2 \end{array}$$

konnten keine Alkalien benützt werden, da diese in Formiat bzw. Carbonat übergingen. Es war daher notwendig, solche Basen zu verwenden, die folgenden Bedingungen genügen:

Sie müssen einerseits basisch genug sein, um die „Basenreaktion" mit Eisencarbonyl zu geben, andererseits aber entstandenes Kohlendioxyd so locker binden, daß dieses sich bei den Reaktionsbedingungen wieder abspalten kann; auf diese Weise läßt sich das Kohlendioxyd kontinuierlich aus der Reaktion entfernen. Die Basen sollen ferner wasserlöslich und wenig flüchtig sein und mit den Reaktionskomponenten keine unerwünschten Nebenreaktionen (Formiatbildung, Alkylierung) eingehen.

Als geeignet erwiesen sich hier neben Trimethylamin (s. Tab. II) besonders die am Stickstoff alkylierten Derivate der α-Aminosäuren, wie Dimethylglykokoll, α-Dimethylaminopropionsäure, ferner auch N-Dimethylmetanilsäure usw. Die wiederholte Verwendbarkeit einer Dimethylglykokollkalium-Lösung bewies, daß die Reaktion katalytisch verläuft (s. Tab. III).

Die Umsetzung mit Äthylen erfolgt bei 60—80° und einem Gesamtdruck (Äthylen + Kohlenoxyd 1 : 3) von 100—200 atü; dabei entsteht nur n-Propanol. Entsprechend erhält man aus Propylen n-Butanol neben geringen Mengen Isobutanol. Diolefine, wie Butadien, Piperylen und Hexadien, reagieren nach den bisher vorliegenden Ergebnissen nur einseitig unter Bildung der um ein Kohlenstoffatom reicheren Alkohole (s. Tab. II).

Im Gegensatz zu Eisencarbonylwasserstoff entsteht bei der Einwirkung von Äthylen auf eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes

[2]) DBP 890 942 vom 22. 3. 1943, BASF (W. Reppe).

[3]) Vermutlich verläuft die Reaktion über kompliziertere Eisencarbonylkomplexe, bei deren Zerfall Alkohole, CO_2 und $Fe(CO)_5$ entstehen, und die sich aus $Fe(CO)_5$, Olefin, CO und Wasser laufend wieder zurückbilden.

des Kobaltcarbonylwasserstoffs nicht nur n-Propanol, sondern auch Diäthylketon (s. Tab. IV)[4]).

Setzt man Eisencarbonylwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak bzw. primären oder sekundären Aminen mit Olefin-Kohlenoxyd-Gemischen um, so entstehen Mono-, Di- und Trialkylamine, deren Alkylreste ein Kohlenstoffatom mehr als das angewandte Olefin enthalten[5]) (s. Tab. V). Mit Äthylen und Ammoniak finden dabei nebeneinander folgende Reaktionen statt:

$$NH_3 + H_2C{=}CH_2 + 3CO + H_2O \rightarrow NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + 2CO_2$$
$$NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2 + 3CO + H_2O \rightarrow NH(CH_2{-}CH_2{-}CH_3)_2 + 2CO_2$$
$$NH(CH_2{-}CH_2{-}CH_3)_2 + CH_2{=}CH_2 + 3CO + H_2O \rightarrow N(CH_2{-}CH_2{-}CH_3)_3 + 2CO_2$$

An Stelle von Ammoniak wurden auch verschiedene Amine der Umsetzung mit Äthylen und Kohlenoxyd in Gegenwart von Eisencarbonylwasserstoff unterworfen; dabei entstand

aus Methylamin:	Methylpropylamin Methyldipropylamin
Dimethylamin:	Dimethylpropylamin Methyldipropylamin
Pyrrolidin:	N-Propylpyrrolidin Sdp. 130—133°
Äthylendiamin:	Basengemisch mit Sdp. 60—120°/1—2 (N-Mono- und N,N'-Dipropyläthylendiamin)
Äthanolamin:	Base mit Sdp. 180—190° [6])
Dimethylamin u. Propylen:	n-Butyldimethylamin Sdp. 90—95°

Auch Olefinderivate, wie ungesättigte Alkohole und Diole, Vinyläther usw., wurden in Gegenwart tertiärer Basen mit Eisencarbonyl und Kohlenoxyd unter Druck umgesetzt (s. Tab. VI).

II. Einwirkung von Eisencarbonylwasserstoff auf Acetylen. Synthese von Hydrochinon aus Acetylen, Kohlenoxyd und Wasser

Es lag nahe, die Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Wasser zu Acrylsäure statt mit Nickelcarbonyl (s. Carbonylierung I) mit Eisencarbonylwasserstoff durchzuführen; dabei konnte

[4]) In Fortführung der Arbeiten mit Kobaltcarbonylwasserstoff wurden nach 1945 weitere interessante Reaktionen gefunden, über die später berichtet werden soll.

[5]) DBP 839800 vom 4. 5. 1943, BASF (W. Reppe).

[6]) Lit. Propylaminoäthanol Sdp. 181°, S. D. Goldberg u. W. F. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2282 (1937).

erwartet werden, daß in Analogie zur Umsetzung von Olefinen mit Eisencarbonylwasserstoff ungesättigte Alkohole entstehen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß eine wäßrig-äthylalkoholische Lösung von Eisencarbonyl bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (50—80°) unter Druck mit Acetylen neben Acrylsäureäthylester Hydrochinon bildet[7]) (s. Tab. VII). Diese merkwürdige Reaktion läßt sich in folgende Bruttogleichungen fassen:

$$Fe(CO)_5 + 4\,C_2H_2 + 2\,H_2O \xrightarrow{[Base]} 2\,HO\text{—}C_6H_4\text{—}OH + FeCO_3$$

bzw.

$$H_2Fe(CO)_4 + 4\,C_2H_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,HO\text{—}C_6H_4\text{—}OH + Fe(OH)_2$$

Die Gegenwart einer Base ist für die Bildung des Eisencarbonylwasserstoffs nicht unbedingt erforderlich; zwar verläuft die Umsetzung besonders gut in Gegenwart von Monoäthanolamin (s. Tab. VIII); u. U. genügen aber schon hydroxylgruppenhaltige Verbindungen wie Wasser oder Alkohol[8]).

Bei den bis 1945 durchgeführten Versuchen konnten 20—30% d. Th. an Hydrochinon (berechnet auf verbrauchten Carbonylwasserstoff) erhalten werden; allerdings lag das Hydrochinon nur zum geringen Teil frei, überwiegend aber in Form von Komplexverbindungen vor. So ließ sich aus den Reaktionsprodukten, die 20—25% Acrylester und Eisencarbonat enthielten, durch Ätherextraktion eine in ockergelben Prismen kristallisierende Eisenkomplexverbindung der Zusammensetzung $FeC_{11}H_7O_5$ (Schmp. 126—127°, Zers.) isolieren. Diese Verbindung ist i. V. sublimierbar, leicht löslich in Methanol, Alkohol, Dioxan und Aceton, mäßig löslich in Äther, Essigester und Wasser und unlöslich in Petroläther. Sie läßt sich durch Behandeln mit Wasser, Säuren, Basen oder Oxydationsmitteln in weitere Komplexverbindungen überführen (s. Schema).

a) Chemische Eigenschaften der Eisenkomplexverbindungen

1. $FeC_{11}H_7O_5$ und $FeC_8H_4O_4$.

Die Bildung der Komplexverbindung $FeC_{11}H_7O_5$ läßt sich rein schematisch durch:

$$Fe(CO)_5 + H^* + 3\,HC{\equiv}CH \longrightarrow FeC_{11}H_7O_5$$

veranschaulichen.

[7]) DBP 870698 vom 25. 5. 1944, BASF (W. Reppe, A. Magin).

[8]) Bei Versuchen über den Einfluß anderer Basen, z. B. von Pyridin oder Piperidin in wäßriger oder alkoholischer Lösung, wurden stickstoffhaltige Eisenkomplexe von wechselnder Zusammensetzung erhalten.

Der für die Reaktion notwendige Wasserstoff könnte aus einer Nebenreaktion stammen:

$$\begin{array}{l} Fe(CO)_5 + H_2O \longrightarrow H_2Fe(CO)_4 + CO_2 \\ H_2Fe(CO)_4 + 4H_2O \longrightarrow Fe(HCO_3)_2 + 4H_2 + 2CO \\ \hline Fe(CO)_5 + 5H_2O \longrightarrow Fe(HCO_3)_2 + 4H_2 + 2CO + CO_2 \end{array}$$

Die potentiometrische Titration ergibt praktisch keinen Verbrauch an n/1 NaOH; es liegt demnach keine Säure vor.

Die thermische Zersetzung bei 170°/0,1 liefert je Mol $FeC_{11}H_7O_5$ 0,86 Mol CO und etwa 0,2 Mol $Fe(CO)_5$; Acetylen, Wasserstoff und Sauerstoff konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei der Einwirkung von Wasser oder 20-proc. Schwefelsäure in der Kälte werden etwa 15% Hydrochinon abgespalten. Besser verläuft die Spaltung in der Wärme bei 80°. In der wäßrigen Lösung liegt eine neue Komplexverbindung $FeC_8H_4O_4$ vor:

$$2\,FeC_{11}H_7O_5 \longrightarrow 2\,FeC_8H_4O_4 + HOC_6H_4OH$$

Bei dieser Zerlegung entstehen keine nennenswerten Gasmengen. Die schwefelsaure Lösung enthält kein mit Ammoniak fällbares Eisen.

Behandelt man den Komplex $FeC_{11}H_7O_5$ mit wäßrigen Basen in der Wärme, so kann man nach Ansäuern der Lösung CO_2 und H_2 gasanalytisch erfassen. Neben Hydrochinon bildet sich eine weitere Komplexverbindung $FeC_7H_4O_3$, die sich mit Äther aus der Lösung extrahieren läßt. Derselbe Komplex entsteht auch bei der Einwirkung von Lauge auf $FeC_8H_4O_4$ und nachfolgender Säurebehandlung bzw. bei der Dehydrierung mit Methylenblau.

Hier liegen formale Analogien zur „Basenreaktion" des Eisencarbonyls vor:

$$FeC_{11}H_7O_5 \xrightarrow{-1/2\,HOC_6H_4OH} FeC_8H_4O_4$$

„Basenreaktion":

$$FeC_8H_4O_4 \xrightarrow[-\,Na_2CO_3]{+\,2NaOH} [FeC_7H_6O_3]$$

Der nicht isolierte Komplex $FeC_7H_6O_3$ geht durch Einwirkung von Säure unter Wasserstoffabspaltung oder von Methylenblau unter Bildung der Leukoverbindung in $FeC_7H_4O_3$ über:

$$[FeC_7H_6O_3] \xrightarrow{-H_2} FeC_7H_4O_3$$

Der Abbau von $FeC_{11}H_7O_5$ zu $FeC_7H_4O_3$ läßt sich auch mit molekularem Sauerstoff bei 30—50° erreichen, wobei 1 Mol Kohlendioxyd entsteht.

Die beim Erwärmen der Komplexverbindung $FeC_{11}H_7O_5$ mit Wasser oder Säure unter Abscheidung von Hydrochinon entstehende Verbindung $FeC_8H_4O_4$ stellt eine hellgelbe, in langen Nadeln oder Prismen kristallisierende Verbindung vom Schmp. 114—115° (Zers.) dar, die in Wasser, Alkoholen, Aceton, Eisessig und Essigester leicht löslich, in Äther und Benzol schwer löslich ist. Sie ist außerordentlich sauerstoffempfindlich. Bei der direkten Behandlung der wäßrigen Lösung mit Sauerstoff scheidet sich unter Abgabe von 1 Mol CO_2 auch hier die Verbindung $FeC_7H_4O_3$ ab, diese geht mit Kohlenoxyd unter erhöhtem Druck wieder in $FeC_8H_4O_4$ über:

$$FeC_8H_4O_4 \underset{+\,CO}{\overset{+\,{}^1/_2O_2,\ -CO_2}{\rightleftharpoons}} FeC_7H_4O_3$$

2. $FeC_7H_4O_3$.

Diese Komplexverbindung entsteht, wie schon näher ausgeführt, bei der Oxydation von $FeC_{11}H_7O_5$ und $FeC_8H_4O_4$, insbesondere beim Arbeiten in Lösung, ferner auch als Nebenprodukt bei der Herstellung von $FeC_{11}H_7O_5$.

$FeC_7H_4O_3$ ist in den meisten organischen Lösungsmitteln wesentlich weniger löslich als die beiden anderen Komplexverbindungen; aus methanolischer Lösung erhält man sie in orangebraunen, prismatischen Nadeln.

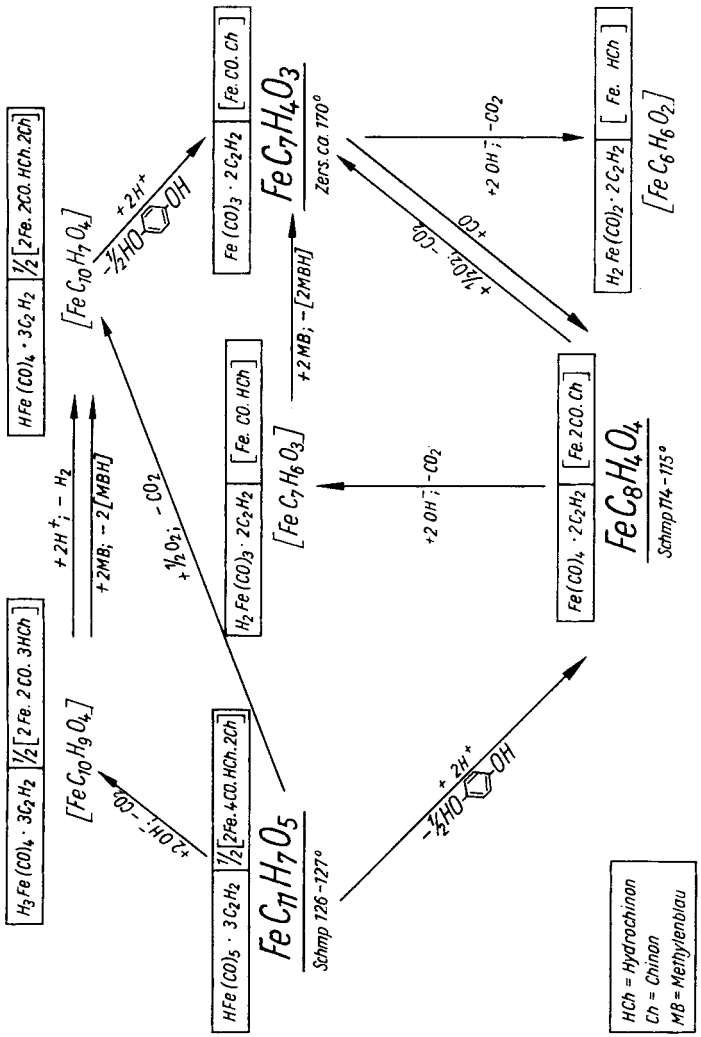
Bei der Einwirkung von Barytlösung bei 70° wird ein weiteres Mol CO abgespalten, das sich in der alkalischen Lösung als CO_2 titrimetrisch bestimmen läßt:

$$FeC_7H_4O_3 \xrightarrow[-BaCO_3]{+\,Ba(OH)_2} FeC_6H_6O_2$$

Oben war kurz darauf hingewiesen worden, daß $FeC_8H_4O_4$ sich mit Sauerstoff in $FeC_7H_4O_3$ überführen läßt und dieses mit CO wieder die ursprüngliche Komplexverbindung gibt. Diese Eigenschaft eröffnet die Aussicht, derartige Komplexverbindungen als Katalysatoren bei solchen Reaktionen zu verwenden, bei denen andere Akzeptoren als Sauerstoff in freier oder gebundener Form (Wasser) für die Umsetzung mit Kohlenoxyd in Betracht kommen.

Wenn auch die bisher vorliegenden Ergebnisse noch keine endgültige Deutung dieser interessanten Reaktionen gestatten, so soll doch in dem nachfolgenden Schema versucht werden, die experimentell gesicherten Umsetzungen dieser Fe-Komplexverbindungen in einen genetischen Zusammenhang zu bringen. Neben den in Substanz vorliegenden Verbindungen $FeC_{11}H_7O_5$, $FeC_8H_4O_4$, $FeC_7H_4O_3$*) sind als Zwischenstufen eine Reihe von bisher nicht

*) Im Schema unterstrichen.



Schematische Darstellung der Zusammenhänge
zwischen den Eisenkomplexverbindungen der Hydrochinonsynthese

isolierten Verbindungen ($FeC_{10}H_9O_4$, $FeC_{10}H_7O_4$, $FeC_{10}H_6O_3$, $FeC_6H_6O_2$) aufgeführt.

Allerdings können über die Konstitution dieser Fe-Komplexverbindungen heute noch keine Aussagen gemacht werden. Gewisse Anhaltspunkte könnte die zunächst nur rein formal zu wertende Analogie des Verhaltens einzelner dieser Fe-Komplexverbindungen gegen alkalisch reagierende Stoffe mit der Basenreaktion W. Hiebers geben; dies kommt im Schema in einer Aufteilung der Fe-Verbindungen in Komplexe aus Acetylen und Eisencarbonylen bzw. deren Wasserstoffverbindungen zum Ausdruck.

Nicht uninteressant erscheint eine ebenfalls im Schema dargestellte Zerlegung der Fe-Komplexverbindungen in strukturell nicht näher definierte Systeme, die neben Eisen in irgendeiner Bindung wechselnde Mengen Kohlenoxyd, Hydrochinon (HCh) und Chinon (Ch) enthalten.

Ausdrücklich sei betont, daß diese Darstellungen der Konstitution der Fe-Komplexverbindungen in keiner Weise gesichert sind und nur den Wert von Deutungsversuchen haben.

Bekanntlich ist Hydrochinon durch die Fähigkeit ausgezeichnet, mit einer Reihe von Stoffen wohldefinierte Käfig-Einschlußverbindungen zu bilden[9]). Auch hier könnten Deutungsmöglichkeiten der Konstitution der Komplexverbindungen offenbar werden.

Zur Ermittlung der günstigsten Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit Acetylen zu Hydrochinon wurden Art und Zusammensetzung des Lösungsmittels (meist Alkohol), p_H des Reaktionsmediums und Temperatur weitgehend variiert. In einigen Versuchen wurden Gemische von Acetylen und Kohlenoxyd an Stelle von reinem Acetylen verwendet.

In Tab. VII und VIII sind verschiedene Versuche zusammengefaßt. Sie zeigen, daß alkoholische Lösungen günstiger sind als wäßrige; Zusätze von Raney-Nickel scheinen keine Verbesserung der Ausbeute zu bringen; die optimalen Temperaturen für die Hydrochinonbildung liegen bei etwa 80°. Unter sonst gleichen Bedingungen geben Versuche mit reinem Acetylen höhere Hydrochinonausbeuten als solche mit Acetylen-Kohlenoxydgemisch (1:1).

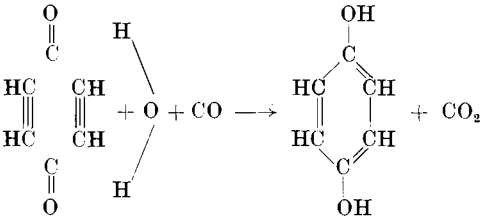
b) Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Eisenkomplexverbindungen als Katalysatoren

Es war von besonderem Interesse, zu untersuchen, ob sich die Komplexverbindung $FeC_8H_4O_4$ mit Acetylen, Kohlenoxyd und Wasser wieder in $FeC_{11}H_7O_5$ zurückverwandeln läßt. Damit würde

[9]) Siehe auch W. Schlenk jr., „Organische Einschlußverbindungen" in Fortschr. chem. Forsch. **2**, 122ff. (1951).

eine katalytische Synthese von Hydrochinon aus denkbar einfachen Bausteinen möglich:

$$2\,FeC_8H_4O_4 + 2\,C_2H_2 + 3\,CO + H_2O \rightarrow 2\,FeC_{11}H_7O_5 + CO_2$$
$$2\,FeC_{11}H_7O_5 \rightarrow HO{-}C_6H_4{-}OH + 2\,FeC_8H_4O_4$$
$$\overline{2\,C_2H_2 + 3\,CO + H_2O \rightarrow HO{-}C_6H_4{-}OH + CO_2}$$



In umfangreichen Versuchsreihen wurden die oben beschriebenen Eisenkomplexverbindungen wie $FeC_{11}H_7O_5$ mit Acetylen, Kohlenoxyd und deren Gemischen unter Druck bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Es konnte z. B. die Aufnahme von etwa 1 Mol Acetylen beobachtet werden, als $FeC_{11}H_7O_5$ in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Acetylen unter etwa 25 atü bei 80° behandelt wurde.

Die bis 1945 vorliegenden Ergebnisse gaben zwar gewisse Anhaltspunkte für eine Verwendbarkeit dieser Eisenkomplexverbindungen für verschiedene neue katalytische Prozesse; die Versuche kamen aber damals nicht über das Anfangsstadium hinaus. Auch war es zu jener Zeit nicht möglich gewesen, eine brauchbare katalytische Synthese des Hydrochinons aufzufinden[10]).

c) Einwirkung von Acetylen auf wäßrig-alkalische Lösungen von Eisencarbonylwasserstoff

Setzt man Acetylen bei 45° mit einer wäßrig-alkalischen Lösung von Eisencarbonylwasserstoff um, so erhält man in etwa 45-proc. Ausbeute einen weiteren gelben Eisenkomplex $Fe_2C_{10}H_4O_8$, der bei 110—111° u. Zers. schmilzt und im Hochvakuum sublimierbar ist[11]). Die Verbindung löst sich in verd. Natronlauge und ist daraus mit Säuren wieder fällbar. Dieser Eisenkomplex wird in Form seiner

[10]) Inzwischen wurde gefunden, daß die katalytische Darstellung von Hydrochinon aus Acetylen, Kohlenoxyd und Wasser durch Komplexverbindungen der Eisen- und Kobaltcarbonylwasserstoffsäure wie $Fe[Co(CO)_4]_2 \cdot 6NH_3$ erreicht werden kann; s. DBP 874910 vom 1. 6. 1951, BASF (W. Reppe).

[11]) Bei längerer Einwirkung von Acetylen auf wäßrig-alkalische Lösungen von Eisencarbonylwasserstoff, insbesonders bei Temperaturen oberhalb 45°, entstehen bei der Behandlung der alkalischen Lösungen mit Säure neben dem Eisenkomplex schwarze, hochmolekulare, eisenhaltige Kondensationsprodukte von teerartiger Beschaffenheit, deren Eigenschaften (in Sodalösung löslich) auf mehrwertige Phenole schließen lassen.

Kristalle bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht und Luft verändert; die salzsauren Lösungen bleichen am Tageslicht auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff aus, während alkalische Lösungen stabiler sind und nur bei gleichzeitigem Zutritt von Licht und Luft entfärbt werden, wobei sich Eisenhydroxyd abscheidet.

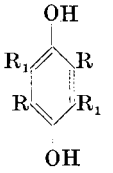
Beim Erhitzen mit wäßrigen Laugen spaltet $Fe_2C_{10}H_4O_8$ weder CO_2 noch $H_2Fe(CO)_4$ ab. Die Titration mit Methylenblau in alkalischer Lösung erfaßt ein Wasserstoffatom, ebenso die potentiometrische Titration. Bei der Oxydation mit Luft oder Sauerstoff wird bei 95° nach mehreren Tagen etwa 1 Mol CO_2 pro Mol $Fe_2C_{10}H_4O_8$ gefunden.

Läßt man auf alkoholische Lösungen von $Fe_2C_{10}H_4O_8$ unter Druck Acetylen oder Acetylen-Kohlenoxyd bei 120—150° einwirken, so können im Reaktionsprodukt neben Acrylsäureester geringe Mengen von Hydrochinon nachgewiesen werden.

d) *Einwirkung von Acetylen auf Kobaltcarbonylwasserstoff* (s. Tab. IX)

Bei der Einwirkung von Acetylen unter Druck auf alkalische Lösungen von Kobaltcarbonylwasserstoff entsteht in der Hauptsache Aldehydharz. Arbeitet man in saurem Medium, z. B. bei Anwesenheit von Phosphorsäure, so bildet sich in geringen Mengen Hydrochinon. Diese Versuche konnten jedoch nicht abgeschlossen werden.

Substituierte Hydrochinone aus Acetylenderivaten



	R	R_1	-hydrochinon	Schmp.°
Methylacetylen	H	CH_3	2,5-Dimethyl-	208
Dimethylacetylen	CH_3	CH_3	2,3,5,6-Tetramethyl-	235
Phenylacetylen	H	C_6H_5	2,5-Diphenyl-	218—219
Propargylalkohol	H	CH_2OH	2,5-Bis-(oxymethyl)-	190—191
Propargylmethyläther	H	CH_2OCH_3	2,5-Bis-(methoxymethyl)-	118
Butindioldimethyläther	CH_2OCH_3	CH_2OCH_3	2,3,5,6-Tetrakis-(methoxymethyl)-	88
Hexindioldimethyläther	$CH(CH_3)OCH_3$	$CH(CH_3)OCH_3$	2,3,5,6-Tetrakis-(α-methoxyäthyl)-	183
N-Dimethylaminopropin	H	$CH_2N(CH_3)_2$	2,5-Bis-(dimethylaminomethyl)-	187
N-Diäthylaminopropin	H	$CH_2N(C_2H_5)_2$	2,5-Bis-(diäthylaminomethyl)-	103
N,N'-Tetramethyldiaminobutin	$CH_2N(CH_3)_2$	$CH_2N(CH_3)_2$	2,3,5,6-Tetrakis-(dimethylaminomethyl)-	180

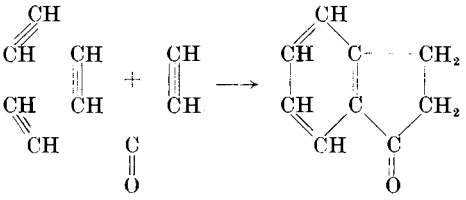
III. Umsetzung substituierter Acetylene mit Eisencarbonylwasserstoff

Unter praktisch den gleichen Bedingungen wie Acetylen lassen sich auch substituierte Acetylene zu Hydrochinonderivaten umsetzen (s. Tab. X). Daneben entstehen harzartige Produkte, deren Menge von der Konstitution der Acetylenderivate abhängt. Während Propargylalkohol, Butindiol, Hexindiol fast nur Harze bilden, geben ihre Methyläther bis zu 30% Alkoxymethylhydrochinone. Nur vereinzelt war es möglich, die als Zwischenstufen angenommenen Eisenkomplexverbindungen zu isolieren, z. B. bei Dimethylacetylen, Isopropenylacetylen, Phenylacetylen, Propargylalkohol, Tetramethyldiaminobutin.

Vinylacetylen und Diacetylen wurden ebenfalls der Umsetzung mit Eisencarbonylwasserstoff unterworfen; es gelang aber bisher nicht, einheitliche Produkte zu fassen.

IV. α-Hydrindon aus Acetylen und Nickelcarbonyl

Bei der Umsetzung von Acetylen mit Nickelcarbonyl unter Druck in indifferenten Lösungsmitteln wie n-Octylen bei 80° konnte die Bildung von α-Hydrindon beobachtet werden.



Unter etwas abgeänderten Bedingungen entstanden bei der Einwirkung von Acetylen auf Nickelcarbonyl in geringen Mengen kristallisierte Verbindungen, deren Analyse auf C_5H_4O (Schmp. 100—102°)[12]) bzw. auf C_5H_8O (Schmp. etwa 180°) stimmen.

Auch diese Arbeiten sind bisher nicht über Anfänge hinausgediehen.

[12]) Eine Verbindung derselben Bruttoformel und mit gleichem Schmelzpunkt wurde von W. H. Perkin, J. chem. Soc. [London] **47**, 255 (1885), als ein Umsetzungsprodukt von Benzoylessigsäureäthylester mit Natriumamalgam erhalten. Ohne Zweifel besteht zwischen der Verbindung C_5H_4O und dem α-Hydrindon ein Zusammenhang. F. B. La Forge, N. Green u. M. S. Schechter, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5392 (1952), haben vor kurzem über die Diensynthese von substituierten Cyclopentadienonen berichtet, die zu α-Hydrindonderivaten führt.

Beschreibung der Versuche

I. Umsetzung von $Fe(CO)_5$ bzw. $Fe(CO)_4H_2$ mit Olefinen

1. Stöchiometrische Umsetzung in Anwesenheit wäßriger Lösungen starker Basen (Tab. I)

Tab. I
Stöchiometrische Umsetzung von Äthylen mit Eisencarbonylwasserstoff

H_2O g	NaOH g	$Fe(CO)_5$ g	C_2H_4 g	Temp. °	Zeit Std.	Druck atü	CO-Aufn. at	erhalten (Prop. = Propanol)	Ameisensäure g	Propionsäure g	g $Fe(CO)_4H_2$
1500	496	404	400	95–100	165	130– 93	37	105 g Öl + 7 g Prop.	120	119	13
1510	504	420	580	100–105	121	183–140	43	99 g Öl	140	105	ca. 30
1470	490	400	300	100–110	16	114–100	14	} 67 g Öl	135	122	25
				120–130	46	108– 90	18				
1462	487	406	400	140–145	34	178–150	28	50 g Öl + 10 g Prop.	176	169	—
	$Ba(OH)_2$	$Fe(CO)_4H_2$		80– 85	27	80– 70	18	33 g Öl +	40	48	—
2370	130	150	150–200	100–105	12	80– 73	7	2 g Prop.			
Versuch mit Kobalt aus $Co_2CO_3(OH)_2$ (mit H_2 reduziert bei 400°)											
72	24	20	18	110–120	29	100–110	48	5,5 g Sdp.	14,5	—	—
				110–150				150–180°			
								OHZ 385			

Die gesamte Menge Eisencarbonyl wurde zunächst mit Natronlauge bei Zimmertemperatur zu Eisencarbonylwasserstoff umgesetzt. Zur wäßrigen Lösung wurde dann in einem Hofer-Rührautoklaven eine bestimmte Menge Äthylen eingepreßt, erhitzt und nach Beendigung der Reaktion, d. h. sobald keine Druckabnahme mehr erfolgte, der Autoklav nach dem Abkühlen über eine Tiefkühlvorlage entspannt. Die Abgase wurden analysiert, das Reaktionsprodukt von dem gebildeten Eisenbicarbonat abfiltriert, im Filtrat Propanol und höhersiedende Öle isoliert und in der wäßrigen Lösung Propionsäure und Ameisensäure bestimmt.

2. Katalytische Umsetzung in Anwesenheit von Trimethylamin (Tab. II)

Die in der Regel wäßrig-methanolische Lösung von Trimethylamin und Eisencarbonyl wurde in einen Schüttelautoklaven von 250 cm³ zusammen mit dem Olefin eingefüllt oder die entsprechende Menge Äthylen eingepreßt, unter 100 atü Kohlenoxyd aufgeheizt, nach beendeter Reaktion der Autoklav über eine Tiefkühlvorlage entspannt und das Restgas analysiert.

Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst und in einem Teil die entstandene, als Carbonat gebundene Kohlensäure bestimmt. Bei der Destillation der wäßrigen Lösung ging zuerst bei 75—80° unverändertes $Fe(CO)_5$ mit wenig Wasser über, dann das Gemisch des entstandenen Alkohols mit Wasser. Propanol konnte durch Aussalzen mit K_2CO_3 aus der wäßrigen Lösung abgetrennt und anschließend durch Reindestillation isoliert werden.

Der nach Abdestillieren des Wasser-Alkohol-Gemisches verbliebene Rückstand bestand aus unlöslichem Eisencarbonat und einer wäßrigen Lösung von salzsaurem und ameisensaurem Trimethylamin.

Tab. II: Umsetzung von Olefinen mit CO unter Druck unter Verwendung von Trimethylamin (26 g) und Lösungsvermittlern; 20 g $Fe(CO)_5$

H_2O g	Methanol g	Olefin g	Temp. °	Zeit Stdn.	Druck atü	Produkt g	Ameisensäure g	$FeCO_3$ g	C_6H_6 g	CO_2 g	Bemerkungen
80	20	22 C_2H_4	120–130	24	150–200	11 Propanol	0,61	1,2	2,6	26,6	66,5% Ausbeute, bezogen auf Olefin
23	32	20 C_2H_4	120–130	30	110–200	15 Propanol 2,5 quart. Salz	0,3 in quart. Salz	7,8	2,25	43,2	76% Ausbeute
23	32	26 C_3H_6	125–155	17	140–200	18,5 n- und iso-Butanol	10–12 als $HCOON(CH_3)_4$	9,2	1,4	19,8	88% Ausbeute
—	65	25 C_3H_6	130–150	27	120–200	10 n- und iso-Butanol + 5 Aldolis.-Prod. Sdp. 125–128°	$HCOON(CH_3)_4$ + $(CH_3)_4NHCO_3$	—	0,3	24,0	61% Butanol 35,5% Äthylhexanol
18	32	28 C_4H_8	85–175	27	120–200	2,5 n- u. iso-Amylalkohol	5,0	—	—	—	Niederschlag (7,7 g trocken), glüht beim Trocknen an d. Luft auf. Bei Erwärmen mit verd. HCl entweicht $Fe(CO)_4H_2$ bzw. $Fe(CO)_5$, wenig $[Fe(CO)_4]_3$ bleibt zurück
—	74	21 i-Octen	100	24	100–200	4 Nonylalkohol Sdp. 200–206°		—	—	9,0	
73	32	30 Butadien	125–130	29	190–200	Spuren Pentanol	4,5	3,5	—	16,7	Neben unverändert. Butadien wurden erhalten: 7,2 g Butylen und 3,2 g Butan
10	64	10 Piperylen	120–125	24	160–180	8 Hexanol Sdp. 150 bis 158°	7 g + 22,7 g $(CH_3)_4NOOCH$ + 5,3 g $(CH_3)_4NHCO_3$	3,0	—	17,4	70–80% Ausbeute, 70% des Trimethylamins als quatern. Salz (Formiat, Bicarbonat) gebunden
10	64	12,4Hexadien	100–125	61	120–210	1–2 Heptanol	13,0	5,3	0,48	20,6	

Mit Aceton, Dioxan oder Äthylalkohol als Lösungsvermittler wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie mit Methanol.

Tab. III

Katalytische Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit C_2H_4 und CO in Gegenwart N-alkylierter Aminosäuren

Vers.	Ansatz	Temp. °	Zeit Stdn.	Druck atü	CO-Aufnahme at	Propanol g	Methylpentanol g	$Fe(CO)_5$ g	$FeCO_3$ g	Abgas g
1	100 g Dimethylglykokollkalium-Lösung	65– 75	12	110–120	65					
		70– 80	10	115–120	7					
	70-proc. p_H 11,6 — 11,9	80– 90	17	130–140	78					
	20 g $Fe(CO)_5$ + 20 g C_2H_4	90–130	17	140–180	—	23	1–2	0,2	5,3	22,5
2	104 g Dimethylglykokollkalium-Lösung aus	65– 75	5	110–120	44					
	Versuch 1 p_H 9,8 + 20 g	70– 80	5	117–119	2					
	$Fe(CO)_5$ + 20 g C_2H_4	80– 90	11	120–140	33					
		90–100	4	140	—					
		100–110	19	140–180	96					
		110–115	6	175–180	9					
		110–115	5	180–178	2	24	1,5	1,0	6,9	31,4
3	100 g Dimethylglykokollkalium-Lösung aus Versuch 2 p_H 9,7 + 20 g $Fe(CO)_5$ + 20 g C_2H_4					24	0,5	6,0	3,7	29,3
4	105 g Lösung von Vers. 3	65	13	110–120	50					
	p_H 10,1 + 20 g $Fe(CO)_5$	65–100	17	140–180	12					
	+ 20 g C_2H_4	105–115	10	170–180	52					
		105–115	7	180	—	11	ca. 2	ca. 13,0	1,9	26,7
	Gasanalysen:									
1	CO_2 59,8% C_2H_4 4,8%	O_2 0,6%	CO 18,2%	H_2 1,8%	C_2H_6 12%	CH_4 —	4,5 l			(CO₂ geb. im
2	» 35,4 » 3,2	» 0,4	» 46,4	» 3,4	» —	» 2%	1,8 l			Reaktions-
3	» 42,0 » 9,4	» 1,2	» 24,4	» 5,0	» 4	» 5	2,3 l			produkt und
4	» 29,2 » 39,8	» 1,0	» 19,5	» 4,1	» 2,8	» 0,3	1,4 l			durch HCl 1:1
										freigemacht)
In gleicher Weise wurde ein Versuch mit N-Dimethyl-metanilsäure durchgeführt:							Ameisensäure			Äthan Methan CO_2
	45 g N-Dimethyl-metanilsäure, 55 g H_2O, 20 g $Fe(CO)_5$, 20 g C_2H_4	140–150	12	170–180	63	8*)	2,5	8,0	5,25	3,0 — 20,5

*) Ausbeute 46% ber. auf Äthylen; 37% des Äthylens für entstandenes Äthan, 17% für Methylpentanol verbraucht

3. Katalytische Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit Äthylen in Gegenwart von N-alkylierten Aminosäuren (Tab. III)

100 g Dimethylglykokollkalium-Lösung und 20 g $Fe(CO)_5$ wurden in einen Schüttelautoklaven eingefüllt, 20 g Äthylen und 50 atü Kohlenoxyd hinzugepreßt und langsam auf 60—70° aufgeheizt, wobei Kohlenoxydaufnahme erfolgte (siehe Versuch 1). Der Autoklav wurde nach dem Erkalten über eine Tiefkühlvorlage entspannt, wobei sich 0,2 g $Fe(CO)_5$ kondensierten. Das Restgas im Autoklaven (22,5 l) enthielt:

CO_2: 59,8% C_2H_4: 4,8% O_2 : 0,6%
CO : 18,2% H_2 : 1,8% C_2H_6: 12 %

Der Autoklaveninhalt wurde in Wasser gelöst (198 g Lösung; 0,9185 g der Lösung ergaben mit HCl 1:1 versetzt 20,7 cm³ CO_2) und die wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes destilliert. Zuerst ging bei 75—80° unverändertes $Fe(CO)_5$ mit wenig Wasser über, dann bis 100° ein Propanol-Wasser-Gemisch. Das erhaltene Destillat wurde mit K_2CO_3 ausgesalzen, die sich abtrennende Schicht in Äther aufgenommen, mit K_2CO_3 getrocknet und destilliert.

Sdp.	70— 90°	wasserhaltiges Propanol	2,0 g
»	90—102°	fast reines Propanol	21,5 g
»	102—135°	2-Methylpentanol-(1)	1,0 g
		Rückstand 2,0 g Öl	

Der verbliebene Rückstand wurde filtriert, die unlöslichen Bestandteile mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Der Rest war $FeCO_3$ (5,3 g). Das wäßrige Filtrat wurde unter etwa 80 mm Hg auf dem Wasserbad auf 100 g eingeengt und als Katalysatorlösung für Versuch 2 verwendet, p_H 9,8.

Die Aufarbeitung von Versuch 2 erfolgte in der gleichen Weise wie oben beschrieben. Das im Reaktionsprodukt enthaltene Dimethylglykokollkalium wurde wiederum isoliert und für Versuch 3 und schließlich in der gleichen Weise für Versuch 4 verwendet.

Die Versuche mit Kobaltcarbonylwasserstoff sind in der nachstehenden Tabelle IV zusammengestellt.

Tab. IV

Einwirkung von Kobaltcarbonylwasserstoff auf Äthylen und gesättigte Kohlenwasserstoffe

$Co(CO)_4H$	Beschickung	Temp.	CO-Aufnahme	Vers.-dauer	Ergebnis			
					zurückg. $Co(CO)_4H$	Kobalt-carbonat	Ameisen-säure	
g		°	at	Std.	g	g	g	
11,5	Äthylen	150–160	14	56	0,5	9,5	5,1	0,5 g niedr. sd. Subst. 1,5 g Propanol
9,5	»	180–190	4	58	—	8,3	7,8	2,5 g Propanol + Diäthylketon 1,5 g höhersd. Subst. 6,8 g Propanol + Diäthylketon
10,5	» + CO_2	150–160	8	68	6,1	6,3	6,8	1,0 g Propanol
119,0 + H_3PO_4	»	5– 10	—	96	—	—	5,5	wenig Propanol 6,5 g Diäthylketon 1,0 g höhersd. Subst.
16,0	Methan	240–250	—	58	—	6,8	5,5	—
6,0	Methylheptan + CO	240–250	—	64	0,6	4,5	10,9	Methylheptan zurück
20,0	n-Heptan + CO	90–100	—	35	16,4	1,3	6,8	n-Heptan zurück

Tab. V

Umsetzung von Äthylen mit Eisenpentacarbonyl und Kohlenoxyd in Anwesenheit von Ammoniak bzw. Aminen

Angewandt: 20 g $Fe(CO)_5$, 22 g Äthylen

Ammoniak bzw. Amine g	Wasser g	Temp. °	Zeit Stdn.	Druck atü	erhalten g	Ameisensäure g	Eisencarbonyl Rest g	Eisencarbonat g	Kohlensäure g
15,6 NH_3 100-proc.	84	120–135 85–135	88	180–200	2 Monopropylamin, 2 Dipropylamin, Sdp. 60–65°, Spuren Propanol Sdp. 110–112°	0,6	18	Spuren	—
16,0 Methylamin	84	120–140 70–150	(32) 127	170–180 100–200	4,5 Methylpropylamin + 1,0 Methyldipropylamin	2,2	1–2	7,5 FeO + $FeCO_3$	30,0*)
23,0 Dimethylamin	44	120–125 60–170	(20) 56	190–200	20 Dimethylpropylamin + 6 Methyldipropylamin	ca.1,5	1–2	7,9	41,0**)
13,8 Äthylendiamin	37	120–140	57	160–180	8 g vom Sdp. 60–120°/1–2	ca.5,5	3,5	4,4	36,4
28,0 Äthanolamin	72	125–130 80–130	100	160–180	10 g vom Sdp. 80–190°/760	ca.2,9	11	4,8	36,0
32,5 Pyrrolidin	67,5	120–130 70–150 105–125	(31) 131 30	170–180 100–200	38 N-Propylpyrrolidin Sdp. 130–140°	2,7	6	7,7	44,0
23 Dimethylamin + 25 Propylen (statt Äthylen)	77	105–145 60–150	47 91	150–190 100–190	18 n-Butyldimethylamin Sdp. 90–95°	14,0	3	6,7	16,5

*) Ausbeute 65% auf C_2H_4 ber., 35% des verbrauchten Äthylens hydriert.

**) Dimethylpropylamin gef. Sdp. 65–67°, Methyldipropylamin gef. Sdp. 105–113°; 1,8 g C_2H_4 und 3,2 g CO noch vorhanden. Im Restgas waren Wasserstoff, Methan und Äthan im allgemeinen nur in Mengen unter 1 g enthalten.

4. Katalytische Umsetzung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasser bei Anwesenheit von Eisencarbonyl und Ammoniak bzw. primären oder sekundären Aminen (Tab. V)

Die Versuchsausführung erfolgte in der gleichen Weise wie unter 1 bis 3.

5. Umsetzung olefinischer Verbindungen mit Kohlenoxyd in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl, Trimethylamin und Wasser (Tab. VI)

30 g Vinylmethyläther, 27 g Trimethylamin, 20 g $Fe(CO)_5$ und 75 g H_2O wurden in einem Schüttelautoklaven bei 100 atü Kohlenoxyd innerhalb 25 Stdn. von 85 auf 110° erhitzt.

Temp. 85—110° 25 Stunden 160 atü CO-Aufnahme 100 at
» 110° 3 » 160 »

Der Autoklav wurde nach dem Erkalten entspannt. Das Reaktionsgas enthielt neben Kohlenoxyd 0,12% Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt bildete 2 Schichten; die untere Schicht bestand aus $Fe(CO)_5$ (18 g), die obere, eine gelbliche Flüssigkeit, die 3,4 g CO_2 in Form von Trimethylamincarbonat enthielt, wurde destilliert. Die Fraktion von 60—100° wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, abermals destilliert, das erhaltene Destillat mit Äther versetzt, über wasserfreier Pottasche getrocknet und über eine Füllkörpersäule fraktioniert. Es ergaben sich insgesamt 8 g Methanol und 10 g Äthanol. Der Rückstand der ersten Destillation wurde mit Schwefelsäure angesäuert, die in Freiheit gesetzte Ameisensäure überdestilliert und mit n/10 $KMnO_4$ titriert: Gef. 13,7 g Ameisensäure.

Auch bei der Umsetzung von Dihydrofuran bestand das Reaktionsprodukt aus 2 Schichten. Die wäßrige Schicht wurde zur Bindung der Ameisensäure mit 18,7 g Pottasche versetzt und destilliert. Neben Trimethylamin ließ sich Tetrahydrofuran und unverändertes Dihydrofuran isolieren. Der Alkoholextrakt des Destillationsrückstandes ergab beim Destillieren Butandiol-1,4.

Sdp. 95—107°/1—2, 22 g Butandiol-1,4, Rückstand 4,5 g
$C_4H_{10}O_2$ Ber. C 53,3 Gef. C 53,2

Der Extraktionsrückstand bestand aus Kaliumformiat.

Tab. VI

Umsetzung olefinischer Verbindungen mit Eisencarbonyl, Trimethylamin, Wasser und Kohlenoxyd unter Druck
angewandt: 27g $N(CH_3)_3$, 73g Wasser und 20 g Eisencarbonyl; Temp. 85–120°

Ansatz g	Zeit Stdn.	Druck atü	erhalten g	Ameis.-säure g	Eisen-carbonyl g	CO_2 g
30 Vinylmethyl-äther	25	140–160	8 Methanol + 10 Alkohol	13,7	18	18,7
30 Dihydrofuran	26	90–120	Butandiol-1,4 + wenig höhersd. Glykol	Nicht ermittelt	19	15,2
30 Butendiol -1,4	61	120–140	Butandiol-1,4 + wenig Glykol vom Sdp. 190–198°/1–2	—	—	—
20 Allylalkohol	29	120–140	11,6 Propanol + 1,3 2-Methylpentanol-1, Sdp. 145–148°	8,7	8,5	22,8

II. Einwirkung von Eisencarbonylwasserstoff auf Acetylen

Hydrochinon aus Acetylen und Kohlenoxyd

Die Versuche wurden in 250 cm³ Schüttelautoklaven mit 20 g Eisenpentacarbonyl in dem jeweils verwendeten Lösungsmittel (meist Äthylalkohol) unter 20—25 atü C_2H_2 oder etwa 40 atü ($C_2H_2 + CO$) ausgeführt. Nach beendeter Gasaufnahme und Analyse des Abgases wurde der Austrag, falls erforderlich, filtriert, die flüchtigen Anteile abdestilliert und im Destillat Gewicht und Acrylestergehalt festgestellt. Zur Isolierung von Hydrochinon wurde der Destillationsrückstand 8 Stunden mit 100 cm³ 20-proc. Schwefelsäure unter Rückfluß gekocht, die Reaktionsflüssigkeit filtriert und das klare Filtrat 6-mal mit je 50 cm³ Äther ausgeschüttelt bzw. 14 Stunden im Flüssigkeitsextraktionsapparat mit Äther extrahiert. Die vereinten, mit $CaCl_2$ getrockneten Ätherlösungen wurden zur Trockne gedampft, die Rückstände zur Wägung gebracht, ein aliquoter Teil i. V. bis etwa 75° sublimiert, das Sublimat gewogen und durch Schmelzpunkt identifiziert (Tab. VII und VIII).

Tab. VII

Umsetzung von C_2H_2 mit $Fe(CO)_5$ in alkohol. Lösung – Versuche bei verschiedenen Temperaturen

Ansatz: 20 g = 14 cm³ $Fe(CO)_5$ in 41,5 cm³ 96-proc. Äthylalkohol

Temp. °	$Fe(CO)_5$ verbr. %	verbr. Mol C_2H_2/Mol $Fe(CO)_5$	Mol geb. CO_2/Mol $Fe(CO)_5$	Mol geb. CO/Mol $Fe(CO)_5$	Acryl-ester g	Hydrochinon g	Hydrochinon Mol/Mol verbr. $Fe(CO)_5$	Hydrochinon Mol/Mol eingesetztes $Fe(CO)_5$
60	58	1,9	0,003	0,04	—	0,23	0,04	0,02
70	92,5	1,9	0,01	0,07	—	2,1	0,21	0,19
80	100	3,9	0,006	0,024	21,8	3,48	0,32	0,32
100	100	3,3	0,003	0,03	20,0	1,8	0,16	0,16
Ansatz: analog, außerdem 1 g Raney-Nickel								
80	100	3,3	0,08	0,16	8,1	3,2	0,29	0,29

Eisenkomplex $FeC_{11}H_7O_5$

280 g frisch dest. Eisenpentacarbonyl wurden zusammen mit 840 g benzolvergälltem 96-proc. Äthylalkohol und 32 g Wasser — bei einigen Versuchen unter Zusatz von 25 g Raney-Nickel — in einen etwa 4 l fassenden Rührautoklaven eingefüllt und durch mehrfaches Einpressen von Stickstoff und nachfolgendes Abblasen völlig von Sauerstoff befreit. Nach Aufpressen von Acetylen-Stickstoff auf 20—25 atü erhitzte man unter Rühren auf 80—85° und hielt durch Nachpressen von C_2H_2 den Druck weitgehend konstant, bis nach etwa 24 Stunden die Acetylenaufnahme beendet war. Sie betrug — in gewisser Abhängigkeit vom Autoklavenmaterial und Reinheitsgrad des angewandten Pentacarbonyls — durchschnittlich 80 at C_2H_2, entsprechend etwa 5 Mol C_2H_2 pro Mol des eingesetzten Eisenpentacarbonyls.

Das Reaktionsgut bestand aus einem braunen Öl mit braunem, z. T. sehr feinem Niederschlag. Nach Ausspülen des Autoklaven mit Alkohol wurden die leichtflüchtigen Anteile durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck abgetrennt (Bad bis 130°) und hierbei etwa 1500 g hellgelbes, leichtflüchtiges Destillat erhalten, das vorwiegend aus Äthylalkohol und Acrylsäureäthylester bestand

Tab. VIII

Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit C_2H_2 bzw. C_2H_2/CO in Äthanolamin-Lösung

Zahl der Versuche	Temp. °	Reak.-dauer Std.	$Fe(CO)_5$ Umsatz %	C_2H_2-Aufn./ Mol verbr. $Fe(CO)_5$ Mol	Abgas/Mol verbr. $Fe(CO)_5$			Nd.-schlag g	% $FeCO_3$ i. Niederschlag	Mol CO_2 i. Nd.-schlag/Mol verbr. $Fe(CO)_5$	Mol Gesamt CO_2 /Mol verbr. $Fe(CO)_5$	Hydrochinon			Hydrochinon : CO_2 gesamt
					CO_2 Mol	CO Mol	H_2 Mol					g	Mol /Mol verbr. $Fe(CO)_5$	Mol /Mol einges. $Fe(CO)_5$	
			p_H 11,6	C_2H_2	Ansatz: 20 g $Fe(CO)_5$ in 100 cm³ 20-proc. wäßrigem Äthanolamin										
4	60	24	56	2,4	0,06	0,16		2,65	19	0,08	0,14	0,66	0,11	0,06	1:1,3
4	80	24	87,5	2,6	0,02	0,13		2,6	58	0,15	0,17	1,3	0,14	0,12	1:1,2
3	100	24	99	2,8	0,06	0,06	0,02	1,7	68	0,10	0,16	1,6	0,15	0,15	1:1,1
2	120	24	97	2,4	0,01	0,06						1,05	0,10	0,10	
2	120	24	90	Druck-zunahme	0,02	0,17	0,48					0,27	0,03	0,03	
			p_H 11,6	C_2H_2	Ansatz: 20 g $Fe(CO)_5$, 20 g Äthanolamin, 80 g Alkohol										
3	80	20	95	1,4	0,1	0,1						4,33	0,41	0,39	
4	100	12	95	2,7	0,06	0,04	0,05					3,3	0,31	0,30	
3	120	20	95	1,2	0,05	0,08	0,04					1,5	0,14	0,14	
			p_H 11,6	C_2H_2/CO	Ansatz: 20 g $Fe(CO)_5$ in 100 cm³ 20-proc. wäßrigem Äthanolamin										
5	100	24	64	3,2	0,11		0,7	1,65				1,38	0,2	0,13	
4	150	9	100	Druck-	0,01		0,94								
		13	100	zunahme	0,45		0,51	3,1	16	0,26	0,72	0,4	0,04	0,04	1:18
			p_H 9,5	C_2H_2	Ansatz: 20 g $Fe(CO)_5$, 20 g Äthanolamin, 10 g Eisessig, 70 g Alkohol										
4	90	24	<100	~1,4	0,10	0,06						3,85		0,35	
4	120	24	<100	nicht best.	0,18	0,1	0,17					2,02		0,18	
			p_H 6,7	C_2H_2	Ansatz: 20 g $Fe(CO)_5$, 20 g Äthanolamin, 20 g Eisessig, 80 g Wasser										
6	100	24	45	wechselnd (0,7—3)	0,5	0,5		0,2				1,2	0,25	0,11	
2	150	13	86	Druck-	0,5	0,38	0,3								
		24		zunahme	0,57	0,44	0,34	1,2				1,0	0,11	0,09	

(Durchschnittsausbeute von etwa 50 Ansätzen = 1,24 Mol pro Mol Eisenpentacarbonyl); im Vorlauf fanden sich gelegentlich einige wenige cm³ nicht umgesetztes Eisenpentacarbonyl. Der dickflüssige, dunkelbraune Destillationsrückstand wurde unter Rühren mehrere Stunden lang mit 2 l Äther digeriert, zuletzt noch 1—2 Stunden lang erhitzt.

Die abgesaugte Ätherlösung hinterließ nach dem Abdampfen des Äthers ein dickflüssiges Öl, das nach mehrwöchigem Stehen mitunter geringe Anteile des Eisencarbonylkomplexes $FeC_7H_4O_3$ abschied, vorwiegend jedoch aus wechselnden Mengen höhersiedender, ungesättigter Ester bestand. Eine eingehende Untersuchung dieser Fraktionen erfolgte nicht.

Der mit Äther vorextrahierte feste Rückstand wurde in mehreren Anteilen in großen, $^1/_2$ l fassenden Soxhlethülsen mit Äther erschöpfend extrahiert (3 Tage lang), wobei sich im Verlauf der Extraktion in der Ätherlösung Kristalle der Eisenkomplexverbindung abschieden; die Rohausbeute schwankte zwischen 30 und 70 g.

In der Hülse blieben 150—300 g dunkles, eisenhaltiges Pulver von uneinheitlicher Zusammensetzung zurück. Hydrolyse mit heißer, 20-proc. Schwefelsäure und anschließende Extraktion mit Äther gab keinen Hinweis auf die Gegenwart von Hydrochinon.

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt entweder durch Umkristallisieren aus Methanol oder Essigester, durch fraktionierte Extraktion im Soxhlet-Apparat mit Äther oder durch Sublimation im Vakuum (1—2 mm Hg; Bad 90—100°). Die Substanz kristallisierte in derben, ockergelben Prismen oder prismatischen Nadeln, die bei 126,5° u. Zers. schmelzen. Sie sind leicht löslich in Methanol, Alkohol, Dioxan und Aceton, löslich in Äther, Essigester und Wasser, unlöslich in Petroläther; in verd. Lauge lösen sie sich leicht mit brauner Farbe. Der Eisencarbonyl-Komplex ist in trockenem Zustand beständig gegen Luft und Licht, nicht jedoch in Lösung.

$FeC_{11}H_7O_5$ (274,86)	Ber. Fe 20,32	C 48,02	H 2,55	O 29,11
	Gef. » 20,5	» 48,06	» 2,66	» 29,2

Molgew. (Dioxan) 231.

Potentiometrische Titration. 1,00 g Substanz verbrauchte 0,20 cm³ n/1 NaOH (ber. für 1 Äqu. 3,64 cm³).

Thermische Zersetzung. Bei einstündigem Erhitzen i.V. (0,1 mm Hg) auf 170° in einem Zersetzungsgefäß[13]) wurden aus 1,001 g Substanz 69,5 cm³ CO, 2 cm³ CO_2 und etwa 0,14 g $Fe(CO)_5$ abgespalten, entsprechend 0,86 Mol CO und etwa 0,2 Mol $Fe(CO)_5$.

Etwas andere Ergebnisse wurden bei 7-stündigem Erhitzen auf 150° bei gewöhnlichem Druck bzw. Überdruck erhalten. 10,0 g Substanz entwickelten im 250 cm³-Schüttelautoklaven unter Anstieg des Drucks auf 13 atü 2,5 l Gas, das aus 6,8 Vol% CO_2 und 78,2 Vol% CO, d. h. etwa 0,2 Mol CO_2 und etwa 2,5 Mol CO, bestand, während C_2H_2, H_2 und O_2 völlig fehlten. Der mit Alkohol in Lösung gebrachte Austrag ergab bei der Destillation als flüchtigen Anteil lediglich Alkohol; $Fe(CO)_5$ war nicht vorhanden. Die erschöpfende Ätherextraktion des festen, dunkelbraunen Destillationsrückstandes (4,55 g) lieferte im Extrakt 1,7 g Kristallgemisch aus braunen Prismen der Komplexverbindung $FeC_7H_4O_3$ und Hydrochinon, das durch Vakuumsublimation bei 90—100° abgetrennt wurde. Rohausbeute 0,8 g = 40% d. Th.

[13]) Abb. vgl. W. Hieber u. H. Vetter, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 155 (1933), Fig. 2, Gefäß Z.

Einwirkung von Wasser

a) In der Kälte. 10 g Substanz wurden in einer „Carbonylapparatur"[14]) 40 Stunden lang bei 20° mit 250 cm³ im N_2-Strom ausgekochten Wasser digeriert, ungelöste Anteile abgesaugt und mit 50 cm³ Wasser gewaschen. Es hinterblieben 0,35 g derbe, gelbe Kristalle, die unscharf zwischen 86 und 93° schmelzen (Gemisch von $FeC_{11}H_7O_5$ und $FeC_8H_4O_4$ u. a.). Die klare, gelbbraune Lösung wurde 8-mal mit je 50 cm³ Äther ausgeschüttelt und der mit $CaCl_2$ getrocknete Extrakt zur Trockene gedampft. Zur Reinigung wurde der graue Rückstand i. V. (0,3 mm) bei 110° sublimiert, wobei 1,26 g (63% d. Th.) Hydrochinon in farblosen, unregelmäßigen Platten erhalten wurden, die bei 166—168° schmelzen.

b) Bei erhöhter Temperatur. Analog wurden aus 10,0 g Substanz durch 8-stündige Einwirkung von 150 cm³ heißem Wasser (80°) und anschließende Ätherextraktion 1,16 g (d. i. 58% d. Th.) reines Hydrochinon vom Schmp. 165—167° erhalten. Die mit Äther extrahierte wäßrige Lösung wurde i. V. eingedampft, wobei ein gelb-orangegelber Rückstand vom Schmp. 105—110° hinterblieb, welcher rohes $FeC_8H_4O_4$ darstellt. Rohausbeute 6,5—7,2 g (81 bis 90% d. Th.). Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Äther oder durch Hochvakuum-Sublimation.

$FeC_8H_4O_4$ (220)	Ber.	Fe 25,40	C 43,67	H 1,82	O 29,11
	Gef.	» 25,2	» 44,50	» 1,78	» 29,0

Zur Untersuchung, ob die beschriebene Umsetzung mit der Entstehung von Gasen, insbesondere von Wasserstoff oder Kohlenoxyd, verknüpft ist, wurden 4,073 g $FeC_{11}H_7O_5$ im evakuierten Gefäß mit 100 cm³ in N_2 ausgekochtem Wasser 10 Stunden auf 90—95° erhitzt, dann weitere 28 Stunden bei Raumtemp. belassen. Beim Einsaugen von ausgekochtem Wasser hinterblieb ein Gasraum von etwa 5 cm³, d. h. maximal 0,015 Mol Gas/Mol $FeC_{11}H_7O_5$.

Einwirkung von Schwefelsäure

In einem mit Schliffkappe versehenen Zersetzungsgefäß, welches mit 3,01 g $FeC_{11}H_7O_5$ gefüllt und dann evakuiert war, wurden 50 cm³ luftfreie, 20-proc. Schwefelsäure eingesaugt, wobei die Substanz sofort mit hellgelbbrauner Farbe in Lösung ging. Nach 4-stündigem Erhitzen auf 90—95° wurde gekühlt und anschließend weiter 20-proc. Schwefelsäure eingesaugt. Hierbei hinterblieb ein Gasraum von nur 1—2 cm³, d. h. keine nennenswerten Gasmengen.

Die Extraktion der orangegelben, sauren Lösung mit Äther ergab im Ätherrückstand hellbraunes, kristallisiertes Hydrochinon; Schmp. 168—169°, Ausbeute 0,546 g, 90% d. Th.

Bei 3-stündigem Erwärmen von 2,386 g $FeC_{11}H_7O_5$ mit 25 cm³ 20-proc. Schwefelsäure auf 90—95° enthielt die gesamte Reaktionsflüssigkeit 0,20 cm³ SO_2, d. h. 0,001 Mol SO_2 pro Mol $FeC_{11}H_7O_5$.

3,04 g $FeC_{11}H_7O_5$ wurden im evakuierten Zersetzungsgefäß mit 50 cm³ 20-proc. Schwefelsäure 8 Stunden auf 90—95° erhitzt. Beim Abpumpen der geringen Gasmenge (etwa 0,003 Mol CO pro Mol $FeC_{11}H_7O_5$) waren Spuren von entstandenem Eisencarbonyl im Gas eben noch nachweisbar. Die schwefelsaure Lösung enthielt 0,95% Eisen und 2,30% C, das Molverhältnis Fe:C war also 1:11,3; mit Ammoniak fällbare (anorganische) Eisenverbindungen waren nicht zugegen.

Einwirkung von Lauge

1,049 g $FeC_{11}H_7O_5$ wurden im evakuierten Zersetzungsgefäß mit 25 cm³ n NaOH 3 Stunden auf 90—95° erhitzt. Die zunächst orangegelbe Lösung färbte sich unter Abscheidung eines geringen Niederschlages zusehends röter.

[14]) Abb. vgl. W. Hieber u. F. Leutert, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 158 (1932).

Nach Zugabe von 15 cm³ 20-proc. Schwefelsäure zur abgekühlten Lösung wurde 2 Stunden auf 80—90° erwärmt. Insgesamt wurden 1,3 Mol CO_2 und 0,7 Mol H_2 pro Mol $FeC_{11}H_7O_5$ abgespalten.

Zur Isolierung von Hydrochinon und $FeC_7H_4O_3$ wurden in einer evakuierten Zersetzungsapparatur 10,0 g $FeC_{11}H_7O_5$ mit 145 cm³ n NaOH (4 Mol) 2 Stunden auf 80—85° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die dunkelrotbraune Lösung durch ein seitlich aufgesetztes Schliff-Filter in eine zweite Carbonylapparatur gesaugt, wobei auf dem Filter nur ein sehr geringer Niederschlag zurückblieb.

Nach Zusatz von 30 cm³ etwa 18-proc. Salzsäure trat zunächst der typische Geruch des Eisencarbonylwasserstoffs $Fe(CO)_4H_2$[15]) auf; die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei fast die gesamte Färbung in den Äther ging und die saure, wäßrige Lösung sich hellorangegelb färbte. Die mit $CaCl_2$ getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Einengen 6,45 g dunklen, kristallisierten Rückstand. aus dem durch Behandeln mit n/10 Salzsäure und Umkristallisation aus Methanol bzw. Äther 5,1 g des in braunen Nadeln kristallisierenden $FeC_7H_4O_3$ (Rohausbeute 73% d. Th.) und 0,64 g schwach verunreinigtes Hydrochinon (Rohausbeute 32% d. Th.) erhalten wurden; weitere Mengen sind möglicherweise noch in der mit Äther extrahierten salzsauren Lösung vorhanden.

Einwirkung von Bariumhydroxyd. In ein hochevakuiertes Zersetzungsgefäß, das 255 mg $FeC_{11}H_7O_5$ enthielt, wurden 25 cm³ gesättigte Bariumhydroxydlösung eingesaugt. Die zuvor klare Lösung trübte sich und schied allmählich Bariumcarbonat ab. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde $2^1/_2$ Stunden auf 85° erwärmt, wobei sich der Niederschlag unter Rotfärbung der Lösung vermehrte. Zur analytischen Bestimmung wurde mit 20-proc. Schwefelsäure erhitzt, die Gase in Bariumhydroxydlösung eingeleitet und titriert; es wurden 0,96 Mol CO_2 je Mol $FeC_{11}H_7O_5$ gefunden.

Titration mit Methylenblau

Die Bestimmung der mit Methylenblau titrierbaren Wasserstoffatome erfolgte nach der von W. Hieber und H. Vetter[16]) beschriebenen Methode. Auch hier ist der Endpunkt der Titration am besten durch Zugabe eines Überschusses von Methylenblau und Rücktitration mit Eisen(II)-ammoniumsulfat zu erkennen.

50 mg $FeC_{11}H_7O_5$ wurden in 100 cm³ 50-proc. wäßrigem Methanol (luftfrei) gelöst und mit 5 cm³ n NaOH versetzt. Nach 15 Minuten Einwirkung wurde die Lösung mit 5 cm³ n Ammoniumchloridlösung abgestumpft und ein Überschuß von 25,0 cm³ n/20 Methylenblaulösung zugegeben. Unter andauerndem Überleiten von N_2 wurden nach 3 Stunden 3 cm³ konz. wäßriges Ammoniak und 8 cm³ n Seignettesalzlösung zugefügt und mit n/20 Eisen(II)-sulfatlösung zurücktitriert. Hierbei hellte sich die stark blaue Lösung unter Abscheidung eines grauen Niederschlags allmählich auf. Trotzdem war der Umschlag deutlich zu erkennen (grün → hellbraun). Unter Luftabschluß setzte sich aus der titrierten hellbraunen Lösung ein dunkelgrauer Niederschlag ab.

Insgesamt wurden 7,2 cm³ n/20 Methylenblau verbraucht, d. h. 1,98 Äqu. H pro Mol $FeC_{11}H_7O_5$. Analog wurden für 54 mg Substanz 7,7 cm³ n/20 Methylenblau verbraucht, d. h. 1,93 Äqu. H pro Mol $FeC_{11}H_7O_5$.

Oxydation mit Sauerstoff

In eine Lösung von 0,54 g Substanz in 100 cm³ Wasser wurde 42 Stunden bei 20° und 31 Stunden lang bei 30—50° völlig CO_2-freier Sauerstoff eingeleitet. Die abziehenden Gase wurden durch 2 Waschflaschen mit Bariumhydroxydlösung geleitet. In der vorgelegten Bariumhydroxydlösung wurde fast genau

[15]) Vgl. W. Hieber u. H. Vetter, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2340 (1931).
[16]) Z. anorg. allg. Chem. **212**, 145 (1933).

1 Mol CO_2 gefunden. Die Reaktionslösung schied während der Oxydation einen dunkelbraunen Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Durch Digerieren in Methanol ließen sich 65 mg braune Nadeln der Eisenkomplexverbindung $FeC_7H_4O_3$ (Rohprodukt), d. h. 17% und 40 mg methanolunlösliches braunes Oxydationsprodukt abtrennen, das sich in Salzsäure unter Bildung von $FeCl_3$ leicht löste.

Eisenkomplex $FeC_8H_4O_4$

10,0 g $FeC_{11}H_7O_5$ wurden in einer Carbonylapparatur mit 150 cm³ heißem, in Stickstoffatmosphäre ausgekochtem Wasser übergossen und die gelbe Lösung durch ein seitlich aufgesetztes Schliff-Filter in eine zweite Carbonylapparatur filtriert (etwa 50 mg dunkelbrauner Rückstand). Die Lösung wurde nun im Stickstoffstrom $8^1/_2$ Stunden auf 80° erhitzt, dann 60 Stunden bei Raumtemp. belassen. Zur Isolierung von Hydrochinon wurde die nun rotbraune, klare Lösung 5-mal mit je 50 cm³ Äther ausgeschüttelt und die getrocknete Ätherlösung eingedampft. Es hinterblieb 1,55 g bräunlicher, kristallisierter Rückstand, aus dem sich i. V. 1,116 g reines Hydrochinon vom Schmp. 165—167° sublimieren ließ; Ausbeute 58% d. Th.

Die wäßrige, orangegelbe Lösung hinterließ beim Einengen i. V. 7,2 g hellorangegelben Rückstand, Schmp. 105—110°, rohes $FeC_8H_4O_4$; Ausbeute 90% d. Th.

Bei der Herstellung des Komplexes ist besonders auf völligen Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht zu achten, da sonst sowohl $FeC_{11}H_7O_5$ als auch $FeC_8H_4O_4$ weitgehend zerfallen.

Eine andere Herstellungsmethode geht von $FeC_7H_4O_3$ aus. 5 g Substanz wurden in 100 cm³ Äthylalkohol im 250 cm³ Schüttelautoklaven 24 Stunden bei 150° einem CO-Druck von etwa 150 atü ausgesetzt. Eine nennenswerte Abspaltung von Gasen fand nicht statt, doch waren im Austrag kleinere Mengen Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$ sowohl durch Geruch als auch durch Abscheidung von $Fe(OH)_3$ bei Lichteinwirkung festzustellen.

Die durch Destillation abgetrennten flüchtigen Anteile des Austrags bestanden überwiegend aus Alkohol (EZ = 0, OH-Zahl 1100), die festen Anteile aus den groben, gelblichen Kristallen der Eisencarbonylverbindung $FeC_8H_4O_4$, Schmp. 106—110°; Rohausbeute 77% d. Th.

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Umkristallisation aus Wasser, durch fraktionierte Extraktion mit Äther oder durch Vakuumsublimation (0,5 mm Hg, Bad 60—70°). Hierbei wurden hellgelbe, lange Nadeln oder Prismen erhalten, Schmp. 114—115° (Zers.). Sie lösen sich leicht in Wasser, Methanol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Eisessig; in Äther und Benzol sind sie weniger gut löslich.

$FeC_8H_4O_4$ (219,96)	Ber. Fe 25,4	C 43,68	H 1,83	O 29,10
	Gef. » 25,5	» 43,95	» 1,72	» 29,30

Molgew. (Dioxan) 279.

Wie $FeC_{11}H_7O_5$ ist auch $FeC_8H_4O_4$ in trockenem Zustand gegen Luft und Licht beständig, nicht aber in Lösung.

Auch beim Kochen einer wäßrigen oder schwach sauren Lösung von $FeC_8H_4O_4$ tritt bei Luft- und O_2-Ausschluß kein Zerfall ein. Bei der anschließenden Extraktion mit Äther konnte kein Hydrochinon gefunden werden.

Einwirkung von Lauge. Eine Lösung von 228 mg $FeC_8H_4O_4$ in 10 cm³ Wasser wurde im evakuierten Zersetzungsgefäß mit 25 cm³ gesättigter Bariumhydroxydlösung, etwa 6,5 Mol $Ba(OH)_2$, versetzt und 4 Stunden auf 70—80° erwärmt. In der durch $BaCO_3$ stark getrübten Flüssigkeit wurden titrimetrisch 0,044 g CO_2, d. h. fast 0,965 Mol CO_2 je Mol $FeC_8H_4O_4$, festgestellt.

Die Titration mit Methylenblau erfolgte ebenfalls in alkalischer Lösung nach der bei $FeC_{11}H_7O_5$ beschriebenen Methode; der Umschlag ist gut sichtbar.

52,3 mg Substanz verbrauchen 8,65 cm³ n/20 Methylenblau
49,4 mg » » 7,5 cm³ n/20 »

d. h. 1,82 bzw. 1,68 Äqu. H je Mol $FeC_8H_4O_4$.

Oxydation mit Sauerstoff. In die hellgelbe Lösung von 0,536 g $FeC_8H_4O_4$ in 100 cm³ Wasser wurde ein kräftiger O_2-Strom eingeleitet und die entweichenden Gase in 2 Waschflaschen mit gesättigter Bariumhydroxydlösung gewaschen. Nach 9 Stunden bei 60—70° und anschließend 16 Stunden bei 20° wurden im gebildeten $BaCO_3$ 0,041 g CO_2, d. h. 0,38 Mol CO_2 je Mol $FeC_8H_4O_4$, gefunden. Bei weiterer Oxydation (15 Stunden bei 60—70°, 58 Stunden bei 20°) wurden nochmals 0,023 g CO_2 abgespalten, d. h. insgesamt 0,6 Mol CO_2; doch war die Abspaltung von CO_2 auch dann noch nicht beendet.

In der braunen Reaktionslösung hatte sich neben den typisch braunen Kristallen von $FeC_7H_4O_3$ ein sehr feiner eisenhaltiger brauner Schlamm abgeschieden, der sich in verd. Salzsäure löste. Die wäßrige Lösung enthielt neben 0,169 g verunreinigtem Ausgangsmaterial nur wenig ätherlösliche Verbindungen, die i. V. 5—10 mg schmieriges Sublimat, aber kein Hydrochinon ergaben.

Eisenkomplex $FeC_7H_4O_3$

Dieser Komplex entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von $FeC_{11}H_7O_5$ durch Umsetzung einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Eisenpentacarbonyl mit Acetylen unter Druck; außerdem bei der Oxydation von $FeC_{11}H_7O_5$ und $FeC_8H_4O_4$, insbesondere in gelöstem Zustand.

Zur Abtrennung von diesen beiden Verbindungen wurde das Gemisch entweder mit Wasser digeriert und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert oder mit Methanol ausgekocht. In allen Lösungsmitteln ist $FeC_7H_4O_3$ wesentlich weniger löslich als die beiden anderen Komplexe. Durch Umkristallisation aus Methanol erhielt man rotbraune prismatische Nadeln, welche keinen definierten Schmp. hatten, sondern ab 170° sich unter Dunkelfärbung zersetzten. Die Verbindung ist selbst im Hochvakuum nicht sublimierbar; sie löst sich in Alkoholen, Äther, Aceton, Benzol und Essigester und ist fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

$FeC_7H_4O_3$ (191,95)	Ber. Fe 29,1	C 43,80	H 2,10	O 25,0
	Gef. » 28,6	» 43,92	» 2,26	» 25,3

Molgew. (Phenol) 236, (Dioxan) 256.

Einwirkung von Laugen. 50,8 mg $FeC_7H_4O_3$ in 50 cm³ Alkohol wurden im Zersetzungsgefäß mit 10 cm³ halbgesättigter Bariumhydroxydlösung 10 Stunden auf 70° erwärmt, dann noch 43 Stunden bei Raumtemp. belassen. In der durch $BaCO_3$ getrübten Flüssigkeit wurden 0,86 Mol CO_2 je Mol $FeC_7H_4O_3$ titrimetrisch erfaßt.

Zur Untersuchung, ob die Einwirkung von Alkalien mit einer Abspaltung von Hydrochinon verbunden ist, wurden 2 g $FeC_7H_4O_3$ in 40 cm³ n NaOH (4 Mol) und 60 cm³ Wasser $7^1/_2$ Stunden im N_2-Strom auf 90—95° erhitzt. Die filtrierte rote Lösung gab einen farblosen Ätherextrakt, der nur geringen öligen Rückstand hinterließ. Nach Zusatz von 10 cm³ 18-proc. Salzsäure wurde nochmals mit Äther ausgeschüttelt, wobei fast die gesamte rote Farbe in den Äther ging. Die hellorange gefärbte wäßrige Lösung enthielt reichlich anorganisch gebundenes Eisen; die $FeCl_3$-Reaktion auf Hydrochinon war negativ. Der Ätherrückstand bestand aus 0,5 g brauner Kristallmasse, darunter die braunen Prismen von unverändertem $FeC_7H_4O_3$.

Die Umsetzung mit CO, die unter Aufnahme von 1 Mol gasförmigem CO zur Bildung von $FeC_8H_4O_4$ führt, ist bei der Herstellung dieses Komplexes bereits geschildert (vgl. Seite 155).

Eisenkomplex $Fe_2C_{10}H_4O_8$

14 cm³ (= 20 g) Eisenpentacarbonyl wurden unter Stickstoff 4 Tage mit 100 g 12-proc. Natronlauge (3 Mol) in einem Schüttelzylinder geschüttelt, wobei fast alles Pentacarbonyl homogen in Lösung ging und sich neben 1 Mol Na_2CO_3 eine wäßrige Lösung des Mononatriumsalzes des Eisencarbonylwasserstoffs, $FeH(CO)_4Na$, bildete. Die braune, luftempfindliche Lösung wurde unter Stickstoff in einen 250 cm³ Schüttelautoklaven umgefüllt und nach Aufpressen von 15 atü C_2H_2 16 Stunden auf 45—50° erwärmt, wobei durchschnittlich 8 at C_2H_2, d. h. etwa 0,5 Mol C_2H_2, aufgenommen wurden.

Der dunkelbraune Austrag hinterließ bei der Filtration 1,15 g braunes, eisenhaltiges Pulver, das sich in verd. Salzsäure zum größten Teil löste. Durch Destillation des Filtrats i. V. wurden geringe Mengen nicht umgesetztes Pentacarbonyl abgetrennt. Auf Zusatz von 18-proc. Salzsäure fiel unter stürmischer Entwicklung von CO_2 und typischem Geruch von $Fe(CO)_4H_2$ ein teils gelber, kristalliner, teils schmieriger, dunkelbrauner Niederschlag aus, der nach einiger Zeit erstarrte und sich am Boden der Lösung absetzte. Durch Dekantation mit viel Wasser konnten die gelben Kristalle weitgehend von der schwereren, erstarrten Schmiere abgetrennt werden. Durch mehrmaliges Aufkochen der Schmiere in n/2 Salzsäure und Kühlung des Extrakts mit Eis ließen sich gelbe, prismatische Nadeln isolieren. Ausbeute 7,5—8 g, d. h. etwa 45% d. Th.

Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus stark verd. Salzsäure bzw. durch Lösen in verd. Lauge und Ausfällung mit Säure oder durch Sublimation i. V. bei 70—80°/0,1. Die Substanz kristallisierte in hellorangegelben prismatischen Nadeln, Schmp. 110—111° (Zers.). Sie ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Essigester und Eisessig, löslich in Wasser, verd. Säuren und Benzol, unlöslich in Petroläther. Mit Alkalien geht sie spielend in Lösung und läßt sich mit Säuren wieder fällen.

$Fe_2C_{10}H_6O_9$ (381,85)	Ber.	C 31,45	H 1,5	O 37,71
	Gef.	» 31,46	» 1,46	» 37,60

Die an der Luft getrocknete Substanz enthält 1 Mol Kristallwasser, das beim Trocknen i. V. abgegeben wird.

$Fe_2C_{10}H_4O_8$ (363,83)	Ber.	C 33,01	H 1,11	O 35,2
	Gef.	» 32,76	» 1,07	» 35,4

Molgew. (Methylacetat) 308.

Potentiometrische Titration. 1,0 g Substanz verbraucht 35,4 cm³ n/10 NaOH (ohne Anzeichen für einen zweiten Potentialsprung), entsprechend einem Äquivalent-Gewicht von 283.

Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff bei verschiedenem p_H

In festem Zustand bleibt die Komplexverbindung bei 14-tägigem Stehen im Dunkeln unverändert, dagegen verfärbt sie sich am Tageslicht braun. Wird der Luftsauerstoff ausgeschlossen (Schlenk-Röhrchen unter Stickstoff), so wird sie auch bei Tageslicht nicht verändert.

Eine Lösung in verd. Salzsäure bleicht im Schlenk-Röhrchen unter Stickstoff am Tageslicht aus, während eine Lösung in verd. Natronlauge unter Stickstoff sich weder im Dunkeln noch am Tageslicht verändert. Tritt aber am Tageslicht Luft hinzu, so entfärbt sich die Lösung unter Abscheidung eines rotbraunen Niederschlages [$Fe(OH)_3$?].

Einwirkung von Laugen

0,746 g $Fe_2C_{10}H_4O_8$ wurden in 2 cm³ Methanol gelöst und die Lösung in ein evakuiertes Zersetzungsgefäß eingesaugt unter Nachspülen mit 3 cm³ Methanol. Nach Zugabe von 25 cm³ n NaOH und Nachspülen mit 2 cm³ Wasser wurde 24 Stunden auf 85—95° erwärmt, wobei sich die Lösung orangebraun färbte und sich wenige Milligramm braune Flocken abschieden. Entstandene Gase wurden unter Erwärmung der Reaktionslösung auf 45° mit einer Quecksilberpumpe abgesaugt; 1,6 cm³.

Beim Einsaugen von 10 cm³ 20-proc. Schwefelsäure hellte sich die Lösung auf und schied nach einiger Zeit lange, gelbe Nadeln und Nadelaggregate (unverändertes $Fe_2C_{10}H_4O_8$) ab. Entstandene Gase wurden abgepumpt und mit den bereits gewonnenen Gasen vereint; Gesamtmenge 4,4 cm³, davon 2,4 cm³ CO_2. CO_2 war also nur zu 0,05 Mol/Mol entstanden, andere Gase, wie H_2 oder CO, höchstens in noch geringerer Menge. Die Tatsache, daß die saure Lösung orangegelb blieb, schließt die Entstehung des sehr temperaturempfindlichen Eisencarbonylwasserstoffs $Fe(CO)_4H_2$ völlig aus.

Bei der analogen Umsetzung mit Bariumhydroxyd wurden 1,07 g Substanz in 8 cm³ Methanol mit 25 cm³ gesättigter Bariumhydroxydlösung (2 Mol) im Zersetzungsgefäß 22 Stunden auf 80—90° erhitzt, wobei sich in der orangegelben Lösung geringe Mengen eines olivgrünen Niederschlags abschieden. Nach Entfernung der Gase bei 30° (6,4 cm³ mit 0,6 cm³ CO und 1,0 cm³ H_2, Rest N_2) wurden 50 cm³ 4-proc. Salzsäure zugegeben. Unter Auflösung des olivgrünen Niederschlags schieden sich die typisch gelben Nadeln des $Fe_2C_{10}H_4O_8$ ab. Bis 90° wurden 10,6 cm³ Gas abgepumpt, davon 3,2 cm³ CO_2, 6,4 cm³ CO und 0,4 cm³ H_2 (Blindprobe mit 25 cm³ gesättigter Bariumhydroxydlösung ergab 1,4 cm³ CO_2); maximal können demnach 0,03 Mol CO entstanden sein.

Das im Zersetzungsgefäß ausgefallene $Fe_2C_{10}H_4O_8$ wurde in verd. Natronlauge gelöst, filtriert und mit verd. Salzsäure gefällt. Nach einigen Tagen wurden die gelben Nadeln abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,7 g, Schmp. 108—110°, also unverändertes $Fe_2C_{10}H_4O_8$.

Titration mit Methylenblau. Analog den bisher beschriebenen Komplexen setzt sich $Fe_2C_{10}H_4O_8$ in neutraler Lösung nicht mit Methylenblau um; Entfärbung tritt nur auf Zusatz von Alkali ein. Im einzelnen erfolgt die Titration nach der bei $FeC_{11}H_7O_5$ beschriebenen Methode; das Methylenblau darf nicht zu kurz, zweckmäßig 3 Stunden, einwirken.

105,3 mg	verbrauchten	7,31 cm³	n/20	Methylenblau
169,8 »	»	10,55 »	»	»
102,2 »	»	5,30 »	»	»
98,4 »	»	5,90 »	»	»

d. h. im Durchschnitt 1,11 Äqu. Wasserstoff je Mol $Fe_2C_{10}H_4O_8$.

Oxydation mit Sauerstoff

In eine Lösung von 1,00 g Substanz in 100 cm³ Wasser wurde ein kräftiger CO_2-freier O_2-Strom geleitet und auf 95° erhitzt. Die Abgase durchstrichen zwei mit gesättigter Bariumhydroxydlösung gefüllte Intensivwaschflaschen. Nach bestimmten Zeiten wurden die dort entstandenen Niederschläge abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in einem evakuierten Zersetzungsgefäß mit 100 cm³ 2n-Salzsäure bei 50° zersetzt:

Nach 23 Stunden 108 mg bzw. 0,80 Mol CO_2,
nach weiteren 24 Stunden 18,2 mg bzw. 0,15 Mol CO_2,
nach weiteren 24 Stunden 14,5 mg bzw. 0,12 Mol CO_2,
insgesamt also 1,07 Mol CO_2/Mol $Fe_2C_{10}H_4O_8$.

Versuche mit Kobaltcarbonylwasserstoff sind in Tab. IX mitgeteilt.

Tab. IX. Einwirkung von Acetylen auf Kobaltcarbonylwasserstoff (Acetylendruck 20–24 atü, durch laufendes Nachpressen konstant gehalten)

$Co(CO)_4H$	Temp.	C_2H_2-Aufnahme	Dauer	Ergebnis			
				zurückgew. g	Kobaltcarbonat	Ameisensäure	
g	°	at	Stdn.	$Co(CO)_4H$	g	g	
12	120–130	41	42	—	—	—	—
14	115–180	30	60	—	8,5	4,5	18,5 g Aldehydharz, Spur. Öl
14	165–185	35	48	0,6	8,5	4,7	12,0 g Aldehydharz, Spur. Öl
13+*)	150–160	21	55	2,8	—	—	
10,8+*)	150–160	42	70	3,6	—	—	—
110+ H_3PO_4	20–100	—	62	—	—	—	4,5 g Hydrochinon

*) $CH_3CO\,OH$ Zus. bis zur Neutralisation

III. Umsetzung von Acetylenderivaten mit Eisencarbonylwasserstoff in Gegenwart von wäßriger Äthanolaminlösung

Die Versuche wurden in 20-proc. wäßriger Äthanolaminlösung in 250 cm^3-Schüttelautoklaven durchgeführt (s. Tab. X).

IV. Einwirkung von Acetylen auf Nickelcarbonyl

α-Hydrindon. Eine Lösung von 224 g Nickelcarbonyl in 1800 g Octylen wurde in einen Hofer-Rührautoklaven eingefüllt, nach dem Entlüften mit Stickstoff ein Gasgemisch von 6 atü Stickstoff und 3 atü Acetylen aufgepreßt und langsam auf 75—80° erwärmt. Bei dieser Temperatur trat rascher Druckabfall ein; der Druck wurde durch Nachpressen von Acetylen ergänzt. Die Gesamtaufnahme betrug in 38 Stunden 55 at Acetylen. Nach Entspannung des Acetylens wurde das Reaktionsprodukt von nicht verbrauchtem Nickelcarbonyl(120g)befreit. Der Rückstand bestand aus einer dunklen Lösung und ungelösten Anteilen, die abfiltriert, mit 450 g Äther gewaschen und unter Luftabschluß getrocknet wurden (79 g). Der Rückstand war unschmelzbar, in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und entzündete sich an der Luft. Das Filtrat ergab nach dem Abdampfen des Äthers bei der Destillation (Sdp. 120—126°) 1484 g Octylen und 54 g Rückstand.

Der Rückstand wurde bei 2 mm weiterdestilliert:

bis	80°/2	6,5 g	
	80— 87°/2	22,0 g	krist. bei 0° aus
	87—120°/2	3,5 g	
	120—170°/2	4,5 g	
	170—210°/2	4,0 g	
	Rückstand	2,0 g	

Die aus der 2. Fraktion ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Cyclohexan umkristallisiert, Schmp. 42° (Lit. 40—41°)[17].

C_9H_8O	Ber.	C 81,79	H 6,10	O 12,11	Molgew. 132
	Gef.	» 81,43	» 6,30	» 12,27	» 128

Oxim: Schmp. 142—143° (Lit. 143—144,5°)[17].

[17]) J. Wislicenus u. A. König, Liebigs Ann. Chem. **275**, 342, 344 (1893); F. S. Kipping, J. chem. Soc. [London] **65**, 484 (1894).

Tab. X

Einwirkung von Eisencarbonylwasserstoff auf substituierte Acetylene

Autoklavenfüllung			Temp.	Dauer Stdn.	zurückgew. Ausgangsmaterial		Reaktionsprodukt		
$Fe(CO)_5$	Äthanolamin	Acetylenverbindung			Acetylenverb.	$Fe(CO)_5$	$FeCO_3$	Fe-Kompl.verb.	Hydrochinonderivat
g	g	g	°		g	g	g	g	g
		Methylacetylen							
20	20	16	80– 90	12	3,5	—	6,1	—	6,5 = 30%[1]
20	20	18	60– 70	18	4,5	—	6,2	—	7,0
20	20	20	80– 90	18	3,5	—	7,4	—	5,7
20	20	20	100–110	18	3,0	—	7,5	—	5,3
		Dimethylacetylen							
20	20	20	100–110	18	0,5	—	5,9	4,5	6,5[2]
							krist. Fe-Verb. Schmp. 133°		
20	20	22	80– 90	18	3,5	—	2,5	2,8	5,2
20	20	21	100–110	18	2,5	—	2,8	3,0	4,8
20	20	20	120–130	18	2,5	—	5,9	1,5	4,7
		Phenylacetylen							
15	15	34	60– 70	40	1,8	—	5,8	—	8,9 = 21,7%[3]
15	15	34	60– 70	24	5,8	2,5	5,3	—	6,5
in 50-proc. alkalischer Lösung									
15	15	34	60– 70	39	16,8	13,5	0,5	—	—
30	30	68	60– 70	48	7,6	1,0	10,0	—	9,3
30	30	68	60– 70	40	5,0	0,5	9,8	—	11,0
		Propargylalkohol							
20	20	22	70– 80	24	7,5	8,5	3,0	—	Spuren krist. Substanz[4]
20	20	22	120–130	18	1,0	1,0	7,5	8,5	
20	20	22	100–110	18	2,0	1,0	6,8	6,2	
		Butindioldimethyläther							
15	15	33	70– 80	24	5,9	—	3,6	—	9,3 = 27,5%[5]
15	15	33	70– 80	18	3,0	—	3,5	—	8,9
15	15	33	90–100	18	1,0	—	5,1	—	3,5
20	20	34	70– 80	24	9,8	2,5	5,5	—	5,3
		2,5-Hexindioldimethyl-äther							
15	15	43	70– 80	18	3,5	6,5	3,5	—	1,0 [6]
		N-Dimethylaminopropin							
20	—	33	60– 70	18	5,5	—	5,6	—	1,8[7]
20	20	33	70– 80	18	5,0	—	6,8	—	0,4
		N-Diäthylaminopropin							
15	15	33	70– 80	18	6,0	—	6,5	—	0,9[8]
		N-Bis-dimethylaminobutin							
15	15	30	70– 80	18	6,0	—	6,8	—	8[9]

[1]) 2,5-Dimethylhydrochinon, p-Xylohydrochinon, Schmp. 208° (Lit.: Carstanjen, J. prakt. Chem. (2) *23*, 430 [1881], 208°); ber. C 69,54 H 7,30 O 23,16; gef. C 69,13, H 7,34 O 23,30; farblose Nadeln, leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol; schwer löslich in Ligroin, Cyclohexan.

[2]) 2,3,5,6-Tetramethylhydrochinon, Schmp. 235° (Lit.: Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. *21*, 1421 [1888]; Otto u. Pechmann, Ber. dtsch. chem Ges. *22*, 2116 [1889]; Nef, Liebigs Ann. Chem. *237*, 6 [1887]; Rügheimer u. Hankel, Ber. dtsch. chem. Ges. *29*, 2174 [1896], 220°); ber. C 72,26 H 8,49 O 19,25; gef. C 71,97 H 8,65 O 19,30; farblose Nadeln, schwer löslich in Aceton, Methanol, fast unlöslich in Ligroin, Cyclohexan.

[3]) 2,5-Diphenylhydrochinon, Schmp. 218—219° (Lit.: Müller u. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. *22*, 2131 [1889], 218—219°); ber. C 82,42 H 5,38 O 12,20; gef. C 81,67 H 5,35 O 13,00.

[4]) 2,5-Bis-oxymethylhydrochinon, Schmp. 190—191°.

[5]) 2,3,5,6-Tetrakis-methoxymethylhydrochinon, Schmp. 88°, farblose Nadeln, leicht löslich in Aceton, Cyclohexan, schwer löslich in Wasser, Alkohol, ber. C 58,73 H 7,75 O 33,53; gef. C 58,84 H 8,10 O 33,50.

[6]) 2,3,5,6-Tetrakis-α-methoxyäthylhydrochinon, Schmp. 183°, farblose Nadeln, schwer löslich in Äther, Aceton, Ligroin, Toluol, Cyclohexan, unlöslich in Wasser; ber. C 63,13 H 8,83 O 28,04; gef. C 63,20 H 8,79 O 28,20.

[7]) 2,5-Bis-(dimethylaminomethyl)-hydrochinon, Schmp. 187°, farblose Nadeln aus Ligroin umkristallisiert. Leicht löslich in Äther, Aceton, schwer löslich in Ligroin, Toluol, Cyclohexan. $C_{12}H_{20}O_2N_2$ ber. C 64,25 H 8,99 O 14,27 N 12,49; gef. C 64,44 H 9,09 O 14,10 N 12,37.

[8]) 2,5-Bis-(diäthylaminomethyl)-hydrochinon, Schmp. 103°, farblose Nadeln, leicht löslich in Äther, Methanol, Aceton, schwer löslich in Ligroin, Toluol, Cyclohexan. $C_{16}H_{28}O_2N_2$ ber. C 68,53 H 10,07 O 11,41 N 9,99; gef. C 68,42 H 10,15 O 11,93 N 9,5.

[9]) 2,3,5,6-Tetrakis-(dimethylaminomethyl)-hydrochinon, Schmp. 159°.

(Abgeschlossen am 8. August 1953)

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

582. Band

Über Darstellung und Konstitution der isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren

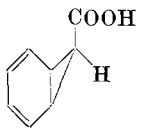
Von *Christoph Grundmann* und *Gerhard Ottmann*

(Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin, und aus dem Laboratorium der Ohio State University Research Foundation, Columbus, O.)

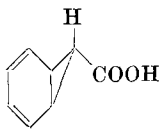
(Eingegangen am 8. Juni 1953)

(Mit 1 Figur im Text)

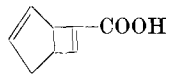
Für die in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen Versuche zur Darstellung von Abkömmlingen des Methylen-cycloheptatriens[1]) benötigten wir als Ausgangsmaterial größere Mengen Norcaradien-carbonsäureester (I) bzw. die daraus durch Umlagerung unter Ringerweiterung erhältlichen verschiedenen isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren[2]). I wird nach E. Buchner durch Erhitzen von Diazoessigester mit einem großen Überschuß an Benzol im Bombenrohr auf 130—140° gewonnen. Die Darstellung in größerem Maßstabe ist auf diese Weise sehr mühsam, da man stets nur einige Gramm Diazoester auf einmal verarbeiten



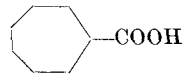
Ia



Ib



II



III

[1]) Ch. Grundmann, G. Ottmann u. G. Gollmer, Liebigs Ann. Chem. **582**, 178 (1953).

[2]) E. Buchner u. Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2379 (1885); E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 632 (1897); E. Buchner u. F. Lingg, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2247 (1898); W. Braren u. E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 982 (1901).

kann und das Rohprodukt mit beträchtlichen Mengen an Selbstkondensationsprodukten des Diazoessigesters verunreinigt ist, so daß die Endausbeute an reinem Norcaradien-ester auf 7% sinkt[3]).

Der naheliegende Versuch, größere Ansätze in einem Autoklaven durchzuführen, ist schon von E. Buchner gemacht worden; er gibt ausdrücklich an, daß dabei kein Norcaradien-carbonester erhalten wird, sondern nur Selbstkondensationsprodukte des Diazoessigesters. Da damals in einem emaillierten Kupferautoklaven gearbeitet wurde, liegt die Annahme nahe, daß dieses Ergebnis durch die bekanntlich durch Kupfer katalysierte Zersetzung des Diazoessigesters bedingt wurde[4]). Die Angabe von A. Loose[5]), daß Norcaradien-carbonsäureester durch Kochen von Benzol und Diazoessigester mit Kupferbronze (Naturkupfer C) als Katalysator dargestellt werden kann, muß auf Grund eigener Nachprüfung als irrtümlich bezeichnet werden.

Wir versuchten, die Buchnersche Reaktion zunächst in einem schon öfter gebrauchten eisernen Autoklaven (SM-Stahl, Bleidichtung) durchzuführen, erhielten dabei aber nur gerade noch durch die charakteristische Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure nachweisbare Spuren an Norcaradien-carbonsäure-ester. Auch ein fabrikneuer Autoklav aus VA-Stahl lieferte nur geringe Ausbeuten an unreinem Rohprodukt, bis wir schließlich herausfanden, daß man bei dieser Reaktion die Gegenwart jeder Spur von Schwermetallen sorgfältig vermeiden muß, was mit dem im Versuchsteil beschriebenen Verfahren gelingt. Hierdurch und durch die Erhöhung des Überschusses an Benzol auf 20:1 konnten wir konstante Ausbeuten an rohem Norcaradien-carbonsäure-äthylester von 70—75% d. Th. erreichen, etwa viermal soviel als Buchner. Im Versuchsteil beschreiben wir noch eine Darstellungsweise für Diazoessigsäure-äthylester, die uns laufend höhere Ausbeuten als einige der bekannten Standardvorschriften geliefert hat.

Bei der Darstellung der α-Cycloheptatrien-carbonsäure über das Amid der Norcaradien-carbonsäure und dessen Verseifung mit verdünntem Alkali wurde beobachtet, daß das gebildete Norsäure-amid in dem ammoniakalischen Milieu rasch sekundären Veränderungen unterliegt. Durch laufende Abtrennung des jeweils gebildeten Amids konnte die Ausbeute auf 50—60% des eingesetzten Rohesters erhöht werden. Die Abtrennung von reinem Norsäureamid aus dem Rohester, der stets in kleineren Mengen β-Cycloheptatrien-carbonsäureester enthält, wird dadurch erleichtert, daß

[3]) Kürzlich hat G. O. Schenck, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **55**, 505 (1951); Angew. Chem. **64**, 19 (1952) durch eine photochemische Arbeitsweise die Ausbeute an reinem Norester auf 24% verbessert.

[4]) Ch. Grundmann, Liebigs Ann. Chem. **536**, 29 (1938).

[5]) J. prakt. Chem. (2) **79**, 509 (1909).

die Bildung des Amids aus dem Norester wesentlich schneller als aus dem isomeren β-Ester erfolgt, eine Beobachtung, die sich — wie weiter unten gezeigt wird — für die Konstitutionsbestimmung der Cycloheptatrien-carbonsäuren bedeutsam erweist.

Von den isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren ist die β-Säure am bequemsten zugänglich, da sich ihr Ester bereits bei längerer Erwärmung des Noresters auf 140°, schnell bei 150—160°, bildet. Diese Umlagerung, die sich so leicht vollzieht, daß es bei der Darstellung aus Benzol und Diazoessigester nur schwierig gelingt, einen von β-Ester freien Norester zu erhalten, verläuft jedoch nicht einheitlich. Neben etwa 60% isolierbarer β-Säure erhält man gegen 30% einer öligen Säure, $C_8H_8O_2$, die sicher noch kleinere Mengen der bekannten Isomeren enthält, aber in ihrer Hauptmenge bestimmt keine Cycloheptatrien-carbonsäure ist. Von der ebenfalls öligen γ-Cycloheptatrien-carbonsäure unterscheidet sich diese Säure zwar wenig in bezug auf Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex, aber deutlich durch ihr Verhalten bei der katalytischen Hydrierung. Mit Platinoxyd in Cyclohexan werden, genau wie bei der Norcaradien-carbonsäure, zwei Mol Wasserstoff aufgenommen; in Eisessig wird deutlich langsamer noch ein weiteres Mol H_2 angelagert zu Cycloheptan-carbonsäure (III). Die Säure gibt nicht die sehr empfindliche Farbreaktion der Norcaradien-carbonsäure mit konz. Schwefelsäure, bei energischer Behandlung mit Alkali wird sie nicht in die γ-Cycloheptatrien-carbonsäure umgelagert. Sie ist durch einen p-Bromphenacylester vom Schmp. 77° charakterisiert, der mit dem p-Bromphenacylester der γ-Säure (Schmp. 70—71°) eine deutliche Schmelzpunktsdepression gibt. Die Annahme liegt hiernach nahe, daß es sich um eine zweifach ungesättigte bicyclische Säure handelt, für die man die Struktur einer stereoisomeren Norcaradien-carbonsäure — der Cyclopropanring ermöglicht das Auftreten von *cis*- und *trans*-Formen (Ia und Ib)- oder auch die einer Bicyclo-[0,2,3]-heptadien-carbonsäure, z. B. II, in Erwägung ziehen könnte. Die bekannte Norcaradien-carbonsäure dürfte die *trans*-Struktur (Ib) haben, da der Abbau mit Kaliumpermanganat zur *trans*-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure führt[6]).

α- und β-Cycloheptatrien-carbonsäure lagern sich direkt, das δ-Isomere über die Zwischenstufe der β-Säure, unter Einwirkung von Alkali in die γ-Cycloheptatrien-carbonsäure um. Hierbei bedarf es, besonders im Falle der β-Säure, sehr energischer Bedingungen, 48-stündiges Kochen mit 50-proc. absolut alkoholischer Kalilauge liefert optimale Ausbeuten von etwa 50% d. Th., wobei der Rest des Ausgangsmaterials verharzt. Ersetzt man Äthanol

[6]) W. Braren u. E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 982 (1901).

durch Methanol, oder Kalium- durch Natriumhydroxyd, so erhält man nur Gemische, aus denen die letzten Reste α- oder β-Säure kaum abzutrennen sind. Weitere Erhöhung der Alkalikonzentration oder der Temperatur führt zu durchgreifender Verharzung.

Im Gegensatz zu den drei bisher behandelten Isomeren ist die δ-Cycloheptatrien-carbonsäure nur durch den Abbau von Coca-Alkaloiden über den Weg der erschöpfenden Methylierung des Anhydro-ekgonins (XIa) zugänglich[7]). Die genaue Nacharbeitung der Willstätterschen Vorschriften ergab zwar ein bei 32 bis 33° schmelzendes Präparat, das sich aber durch die stetige Änderung des Brechungsindex bei der fraktionierten Vakuumdestillation als uneinheitlich erwies. Eine weitere Zerlegung des Gemisches konnte durch die von Willstätter angewandte Umkristallisation aus Ligroin nicht erreicht werden, wohl aber durch langsame fraktionierte Hochvakuumsublimation, wobei neben überwiegend β-Säure reine δ-Säure vom Schmp. 31° erhalten wurde. Das von Willstätter erhaltene, durch Umkristallisation nicht weiter trennbare Gemisch von etwa 2 Teilen β-Säure (Schmp. 55 bis 56°) und 1 Teil δ-Säure schmilzt zufällig bei nahezu derselben Temperatur wie die reine δ-Säure, wovon wir uns durch einen gesonderten Versuch überzeugten. Wie weitere Versuche zeigten, ist die β-Säure ein sekundäres Produkt des Hofmannschen Abbaues, entstanden durch die unter Einwirkung überschüssigen Alkalis äußerst leicht verlaufende Umlagerung der ursprünglich gebildeten δ-Säure in die viel stabilere β-Säure. Behandelt man das Anhydro-ekgonin-äthylester-jodmethylat nur eine halbe Stunde mit der berechneten Menge 15-proc. Natronlauge (2 Mol), so schmilzt die Rohsäure bei 29° und liefert nach einmaliger Sublimation 78,5% reine δ-Säure. Die beobachtete Bildung von β-Cycloheptatrien-carbonsäure beim Hofmannschen Abbau des Ekgonins[8]) beruht offenbar darauf, daß neben den zwei Doppelbindungen, die durch Eliminierung des Brückenstickstoffs entstehen; eine weitere — im Anhydro-ekgonin bereits vorhandene — Doppelbindung durch Dehydratisierung der β-Oxysäure Ekgonin (VIII) gebildet werden muß. Der für diesen Schritt notwendige Alkaliüberschuß reicht unter den Reaktionsbedingungen schon aus, die primär entstehende δ-Säure in die β-Säure umzulagern.

Wir haben zunächst die Struktur der vier Cycloheptatrien-carbonsäuren nochmals durch die katalytische Hydrierung

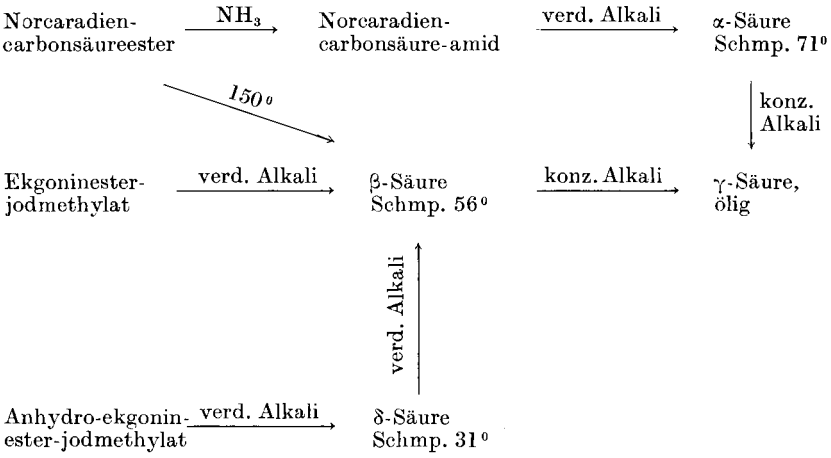
[7]) A. Einhorn u. Y. Tahara, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 324 (1893); A. Einhorn u. R. Willstätter, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2823 (1894); Liebigs Ann. Chem. **280**, 96 (1894); R. Willstätter, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1534 (1898).

[8]) A. Einhorn u. A. Friedländer, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1482 (1893).

mit Platinoxyd in Eisessig-Cyclohexan bestätigt, da bisher nur die β- und δ-Säure durch Reduktion mit Natrium in Amylalkohol direkt in Cycloheptan-carbonsäure überführt worden sind[9]), wobei Veränderungen im Kohlenstoffgerüst nicht unbedingt ausgeschlossen werden können. Alle Säuren nehmen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit glatt drei Mol Wasserstoff auf und liefern quantitativ Cycloheptan-carbonsäure (III), die als p-Bromphenacylester identifiziert wurde.

Auf Grund der oben geschilderten Erfahrungen mit der δ-Säure haben wir dann die Einheitlichkeit der öligen γ-Säure einer sorgfältigen Prüfung unterworfen. Sie gibt einen kristallisierten p-Bromphenacylester vom Schm. 70—71°, der sich bei der Umkristallisation als einheitlich erweist und mit den ähnlich schmelzenden p-Bromphenacylestern der β- und δ-Säure starke Schmelzpunktsdepressionen zeigt. Erste und letzte Fraktionen der Säure sowie ihres Methylesters zeigen Konstanz von Brechungsindex und Dichte.

Die Bildung und Umwandlung der Cycloheptatrien-carbonsäuren wird durch das folgende Schema dargestellt:

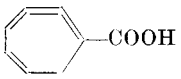


E. Buchner[10]) hat auf Grund dieser Zusammenhänge die folgenden Formeln (IV—VII) für die vier isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren vorgeschlagen, wobei der leitende Gedanke war, daß

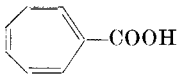
[9]) R. Willstätter, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2498 (1898); A. Einhorn u. R. Willstätter, Liebigs Ann. Chem. **280**, 96 (1894).

[10]) Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2241 (1898).

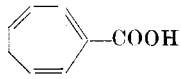
unter dem Einfluß von Alkali sämtliche Doppelbindungen das Bestreben haben müßten, so dicht als möglich an die Carboxylgruppe heranzuwandern.



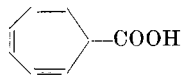
IV
α-



V
β-



VI
γ-

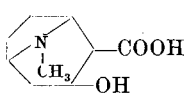


VII
δ-

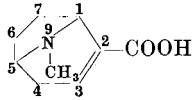
Es ist aber zweifelhaft, ob in diesem Falle überhaupt die vorwiegend an einfach ungesättigten Säuren der aliphatischen und der Cyclohexan-Reihe aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten herangezogen werden dürfen. Zumindest für die vorgeschlagenen Strukturen der α-, β- und γ-Säure erscheint auch im Lichte der heutigen Kenntnisse eine Entscheidung a priori, welche von diesen Strukturen die alkalistabilere ist, kaum möglich. Die Buchnersche Formulierung steht überdies im Falle der δ-Säure im Widerspruch mit der heutigen Ansicht über die Struktur des Anhydro-ekgonins, aus dem sie letzten Endes erhalten wird. Anhydro-ekgonin, das aus der β-Oxysäure Ekgonin (VIII) durch verschiedene wasserabspaltende Mittel erhalten wird, ist ursprünglich als β,γ-ungesättigte Säure (IXb) formuliert worden[11]), obwohl schon damals bekannt war, daß die allermeisten β-Oxysäuren bei der Dehydratisierung α,β-ungesättigte Säuren liefern. Ausschlaggebend dafür waren die engen Beziehungen zwischen dem Anhydro-ekgonin und der δ-Säure, wobei die Tatsache, daß diese sehr alkali-empfindlich ist und sich stufenweise in zwei weitere stabilere Isomere umwandeln läßt (β- und γ-Säure) nach Willstätters Meinung eine Formulierung mit α,β-ständiger Doppelbindung überhaupt ausschloß. So blieb für die δ-Säure zwangsläufig nur die Buchnersche Formulierung (VII). Auch in bezug auf die übrigen Säuren hat R. Willstätter die Formeln IV—VI mit Vorbehalt akzeptiert[12]). Mehr als 20 Jahre später haben sich R. Willstätter und M. Bommer[13]) auf Grund stereochemischer Betrachtungen über die isomeren Hydro-ekgonidine gezwungen gesehen, dem Anhydro-ekgonin doch die Formel einer α,β-ungesättigten Carbonsäure (IXa) zuzuschreiben[14]), ohne

[11]) R. Willstätter u. W. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2655 (1898).
[12]) Ber. dtsch. chem. Ges. **31**. 2498 (1898).
[13]) Liebigs Ann. Chem. **422**, 22 (1921).
[14]) Obwohl der Beilstein bereits im Hauptwerk Bd. **22**, S. 31, die richtige Formel des Anhydro-ekgonins registriert, findet sich auffälligerweise in verschiedenen verbreiteten Lehrbüchern der organischen Chemie noch immer die alte Willstättersche Formel (IXa) (z. B. P. Karrer, Lehrbuch d. organ. Chemie, 11. Aufl. (1950), S. 932; Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoff-Verbindungen, 12. Aufl. (1931), Bd. IV, S. 346).

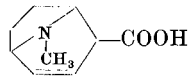
indessen hieraus Rückschlüsse auf die Konstitution der δ-Säure zu ziehen. St. P. Findlay[15]) hat die zugrunde liegenden Befunde kürzlich bestätigt und durch Aufnahme des Ultraviolett-Absorptionsspektrums des Anhydro-ekgonins einen weiteren Beweis für die Formel IXa erbracht. Da der Hofmannsche Abbau selbst als



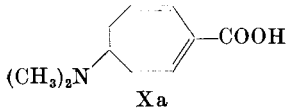
VIII



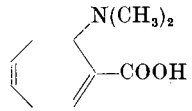
IXa



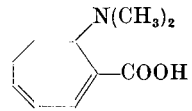
IXb



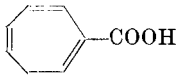
Xa



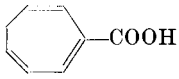
Xb



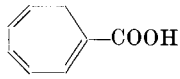
Xc



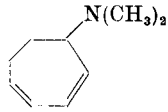
XI



XII



XIII



XIV

eines der schonendsten Mittel zur Einführung von Doppelbindungen unter Erhalt der ursprünglichen Molekülstruktur gilt, kann dabei eine Wanderung der im Anhydro-ekgonin schon vorhandenen, überdies in energetisch begünstigter α,β-Stellung zur Carboxylgruppe stehenden Doppelbindung ausgeschlossen werden. Die nähere Betrachtung der theoretisch denkbaren Möglichkeiten des Hofmannschen Abbaues des Anhydro-ekgonins (IXa) an Hand des obigen Schemas zeigt, daß, gleichgültig ob man die Lösung der Stickstoffbrücke an C_1 oder C_5 des Tropanringes primär annimmt — die zu erwartende Dimethylamino-cycloheptadien-carbonsäure (Xa—c) ist nicht isolierbar, sondern spaltet gleich weiter Dimethylamin ab zur Cycloheptatrien-carbonsäure —, man stets zu einer Säure mit je einer Doppelbindung in 1,2- und in 6,7-Stellung kommt. Die δ-Cycloheptatriensäure muß also eine der beiden Formeln XI oder XII entsprechen, ist also in bezug auf die Carboxylgruppe gekreuzt konjugiert.

Da die Umlagerung der δ- in die β-Säure sich, wie wir gefunden haben, äußerst leicht vollzieht, sind wir geneigt, ihn mit der kleinstmöglichen Strukturänderung zu verknüpfen, das wäre in diesem

[15]) J. Amer. chem. Soc. **75**, 1033 (1953).

Falle der Übergang von XI in XII oder umgekehrt. Die β-Säure muß somit die zweite mögliche Säure mit gekreuzter Konjugation (XI oder XII) sein. Eine weitere Umwandlung in ein drittes von der δ- wie von der β-Säure verschiedenes Isomeres kann zwangsläufig dann nur noch zu XIII führen, da die Struktur der nicht konjugierten Cycloheptatrien-carbonsäure (VII) auf sogleich zu besprechende Weise hierfür sicher ausgeschlossen wird. Somit muß die ölige γ-Cycloheptatriensäure die Formel XIII haben, sie ist also die linear konjugierte Säure.

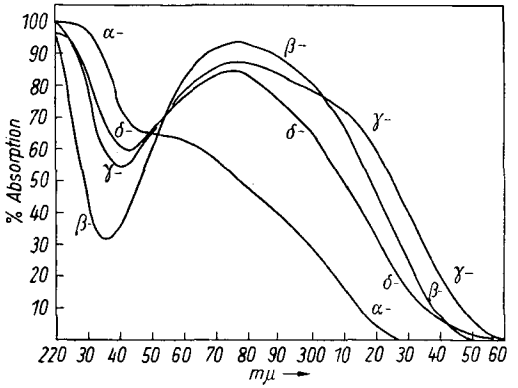


Fig. 1

UV-Spektrum der Cyclo-heptatrien-carbonsäuren
Lösungsmittel Iso-octan; Konz. 25 mg/1000 ccm

Eine Bestätigung dieser Annahmen bringt die Betrachtung des Ultraviolett-Absorptionsspektrums der vier Cycloheptatrien-carbonsäuren (s. Figur 1). Die β-, γ- und δ-Säure zeigen fast identische Absorptionskurven mit einem Maximum bei etwa 277 mμ, die Stellung der Carboxylgruppe zu den drei konjugierten Doppelbindungen, ob linear oder gekreuzt konjugiert, spielt also in diesem Falle für die Lage des Absorptionsmaximums offenbar keine Rolle. Hingegen zeigt die α-Säure ein völlig abweichendes Verhalten, ihr Spektrum besitzt im Meßbereich kein ausgeprägtes Maximum. Während die Spektren der β-, γ- und δ-Säure etwa dort liegen, wo man sie für eine dreifach ungesättigte, cyclische, konjugierte Carbonsäure erwarten möchte, kann man das Spektrum der α-Säure als durch die Überlagerung zweier getrennt absorbierender Systeme, eines aliphatischen Triens und der Carboxylgruppe, entstanden deuten. Hierdurch wird der α-Cycloheptatrien-carbonsäure eindeutig die Konstitution der nicht konjugierten Cycloheptatrien-carbonsäure (VII) zugewiesen. Hiermit im

Einklang steht die Beobachtung, daß sich das Amid der α-Säure etwa mit der gleichen Geschwindigkeit verseift wie das Amid der Norcaradiencarbonsäure. Beiden Säuren gemeinsam ist ein H-Atom am zur Carboxylgruppe α-ständigen Kohlenstoffatom. Die Amide der β-, γ- und δ-Säure, die alle drei, wie wir gesehen haben, am α-C-Atom keinen Wasserstoff mehr haben, werden größenordnungsmäßig schwerer verseift, entsprechend den zuerst von E. Fischer[16]) aufgestellten Regeln.

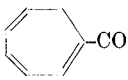
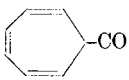
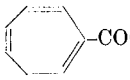
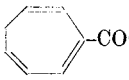
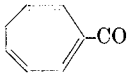
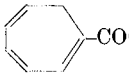
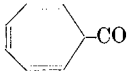
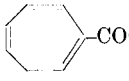
Zur Entscheidung der Frage, welche der beiden Formeln XI und XII der β- bzw. der δ-Säure zuzuordnen ist, hilft die Betrachtung der stufenweisen Umwandlung der δ- in β- und schließlich in γ-Säure weiter. Wenn die Umlagerung im Sinne XII → XI → XIII verliefe, so würde das bedeuten, daß zunächst eine Doppelbindung von 3,4 nach 4,5 wandert, dann aber die beiden Doppelbindungen in 4,5 und 6,7 sich zusammen in Konjugation zu Δ 1,2 verschieben, wobei die ursprünglich in Δ 3,4 befindliche Doppelbindung wieder denselben Platz einnehmen würde, den sie zu Beginn der Umlagerung inne hatte.

Nimmt man den Verlauf der Umlagerung im Sinne XI → XII → XIII an, so verschiebt sich zunächst Δ 4,5 nach 3,4 in Konjugation zu Δ 1,2 und damit auch zur Carboxylgruppe. Bei der zweiten Stufe der Umlagerung folgt Δ 6,7 gleichsinnig nach und tritt in 5,6 in lineare Konjugation zu dem übrigen System. Im ersten Falle müßte also erst eine Doppelbindung aus der linearen Konjugation mit der Carboxylgruppe herauswandern und dann in zweiter Stufe mit der dritten Bindung gemeinsam wieder zurück unter dem Einfluß desselben Reagenzes. Das erscheint ohne weiteres unwahrscheinlicher als der zweite Fall, wo erst die eine und dann die zweite Doppelbindung in gleicher Richtung wandern und so schrittweise das linear konjugierte System der γ-Säure aufbauen. Wir möchten auf Grund dieser Überlegungen der δ-Cycloheptatrien-Säure die Struktur XI und der β-Cycloheptatrien-Säure die Struktur XII zuschreiben. Betrachten wir nach dieser Entscheidung noch einmal das Schema des Hofmannschen Abbaues, so fällt für die Zwischenstufe der *des*-Basen (X) die Möglichkeit Xc aus, da sie nicht zur δ-, sondern zur β-Säure führen müßte. Ebenso ist Xa unwahrscheinlich, da hier zunächst kein Grund dafür einzusehen wäre, warum die Abspaltung von Dimethylamin nicht zu einem Gemisch der Cycloheptatrien-carbonsäuren XI und XII führen sollte. So bleibt für die nicht isolierbare Zwischenstufe der Dimethylaminocycloheptadien-carbonsäure als wahrscheinlichste Konstitution Xb,

[16]) E. Fischer u. A. Dilthey, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 844 (1902); vgl. a. J. Sudborough u. D. Roberts, Soc. **87**, 1840 (1905); J. Sudborough u. E. Thomas, Soc. **91**, 1033 (1907).

die entsprechend den experimentellen Befunden in nur eine Triensäure (XI) übergehen kann. Die besondere Konstitution von Xb mit der Stellung der Dimethylaminogruppe zwischen zwei isolierten Doppelbindungen, die durch ihre Abspaltung zu einem energetisch begünstigten Trien vereinigt werden, läßt vielleicht auch den schon Einhorn und Willstätter[17]) aufgefallenen abnormen Ablauf des Hofmannschen Abbaues des Anhydro-ekgonins besser verstehen, bei dem ja nur die erste Äthylenbindung in üblicher Weise entsteht, während die zweite durch spontane Abspaltung der $(CH_3)_2N$-Gruppe durch das Alkali gebildet wird. Die beim Hofmannschen Abbau des Tropidins zum Cycloheptatrien (Tropiliden)[18]) erhaltene *des*-Base XIV, α-Des-methyltropin, die in ihrer Struktur Xa bzw. Xc entspricht, ist durchaus alkalistabil und verliert ihren Stickstoff erst nach weiterer Quaternierung in üblicher Weise, ebenso wie die entsprechende *des*-Base der Cyclo-octan-Reihe, das α-Des-dimethylgranatenin[19]).

Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse dieser Untersuchung in der nachfolgenden Tabelle noch einmal zusammengestellt.

bisherige Bezeichnung	Schmp.	p-Bromphenacylester, Schmp.	Konstitution n. Buchner	Konstitution n. Grundmann u. Ottmann	rationeller Name
α-Cycloheptatriencarbonsäure	71°	102—103°			Cycloheptatrien-2,4,6-carbonsäure-1
β- »	56°	80°			Cycloheptatrien-1,3,6-carbonsäure-1
γ- »	flüssig	70—71°			Cycloheptatrien-1,3,5-carbonsäure-1
δ- »	31°	75—76°			Cycloheptatrien-1,4,6-carbonsäure-1

Wenn auch die hier aufgestellten Formeln die Eigenschaften und Umwandlungsreaktionen der Cycloheptatrien-carbonsäuren nach unserer Meinung auf bestmögliche Weise erklären, so können wir

[17]) A. Einhorn u. Y. Tahara, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 324 (1893); A. Einhorn u. R. Willstätter, Liebigs Ann. Chem. **280**, 96 (1894).
[18]) G. Merling, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3108 (1891).
[19]) R. Willstätter u. E. Waser, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3423 (1911).

uns doch auf Grund ihrer weder von der Umwandlung der Norcaradien-carbonsäure mit Alkali in die α-Säure, noch von der thermischen Umlagerung zur β-Säure ein anschauliches Bild des Reaktionsablaufes machen. In beiden Fällen sind wir gezwungen, zusammen mit der Sprengung des Cyclopropanringes eine durchgreifende Verschiebung aller Doppelbindungen anzunehmen.

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß die neuen Formeln — ebenso wie übrigens die alten Buchners — in teilweisem Widerspruch zu den Ergebnissen der Anlagerung von Bromwasserstoff bzw. Brom an die Cycloheptatrien-carbonsäuren stehen. So vermögen sie nicht die Entstehung identischer Tetrabromide aus α- und β-Säure sowie aus α- und δ-Säure[20]) zu erklären. Man wird aber mit um so mehr Recht bei diesen Additionen zumindest Wanderungen von Doppelbindungen annehmen dürfen, als bereits Willstätter gezeigt hat, daß das aus der δ-Säure schon bei Raumtemperatur entstehende Anlagerungsprodukt von 2 Mol HBr das Kohlenstoffskelett der p-Toluylsäure enthält[21]). Bekanntlich hat dieser leichte Übergang aus der Cycloheptan- in die Cyclohexan- bzw. aromatische Reihe, dem man auch neuerdings wiederholt bei den Tropolon-Abkömmlingen begegnet ist[22]), die Erkenntnis der wahren Struktur der Tropa-Alkaloide so sehr erschwert.

Der Mathieson Chemical Corporation danken wir für ihre großzügige Unterstützung, die den Abschluß dieser Untersuchung ermöglicht hat.

Beschreibung der Versuche[23])*)

Diazoessigsäure-äthylester. 138 g (1 Mol) trockenes Glykokollester-hydrochlorid werden in einem 1-Liter-Scheidetrichter in 150 ccm Wasser gelöst; dazu wird eine Lösung von 69 g 98-proc. Natriumnitrit in 100 ccm Wasser gegeben und das Ganze mit 100 ccm Äther durchgeschüttelt. Hierauf fügt man 10 ccm 4n-Schwefelsäure in einem Schuß hinzu und schüttelt sofort $^1/_2$ Minute, trennt und gießt die ätherische Lösung in einen 2-Liter-Erlenmeyerkolben, der in einem Eisbad steht und 100 ccm 2n-Sodalösung enthält. Die wäßrige Schicht wird anschließend nochmals mit 75 ccm Äther extrahiert und dieser Extrakt mit dem ersten vereinigt. Man gibt nunmehr zur wäßrigen Schicht wiederum 10 ccm 4n-Schwefelsäure und verfährt wie beschrieben. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, als sich der Äther noch gelb färbt (etwa 7—8 mal). Ist dieser Punkt erreicht, fügt man nochmals eine Lösung von 30 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zu und verfährt wie oben, bis der Äther beginnt, sich durch salpetrige Säure grün zu färben. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Sodalösung kräftig durchgeschüttelt. Die untere Schicht soll sich dabei bleibend rot färben. Ist das nicht der Fall, trennt man ab und schüttelt nochmals mit 50 bis höchstens 100 ccm 2n-Sodalösung durch. Ein zu großer Überschuß an Soda ist zu vermeiden. Die

[20]) E. Buchner u. F. Lingg, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2248 (1898); A. Einhorn u. R. Willstätter, Liebigs Ann. Chem. **280**, 125 (1894).

[21]) Liebigs Ann. Chem. **280**, 98, 101 (1894).

[22]) Siehe z. B. G. Huber, Angew. Chem. **63**, 501 (1951).

[23]) Weitere Einzelheiten s. Diss. G. Ottmann, Freiburg i. Br. (1953).

*) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Diazotierung selbst ist nicht sonderlich temperaturempfindlich; es genügt, die entstehende Neutralisationswärme durch kurzes gelegentliches Kühlen mit Eis so weit abzuführen, daß die Extraktion mit nicht zu großen Verlusten an Äther verbunden ist. Hingegen treten die Hauptverluste durch die Säureempfindlichkeit des Diazoessigesters ein. Die neutralisierten Ätherextrakte werden 2-mal mit je 250 ccm Wasser gewaschen, nicht länger als $^1/_2$ Stunde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther i. V. aus einem 20° warmen Wasserbad abdestilliert und der Rückstand i. V. destilliert. Ausbeute 102 g (90% d. Th.) an reinem Ester vom Sdp. 42°/10[24]).

Norcaradien-carbonsäure-äthylester

Die Buchnersche Reaktion wurde in einem 8,5-Liter-Autoklaven aus SM-Stahl (lichte Weite 19 cm) ausgeführt, in den ein 3-Liter-Erlenmeyerkolben als Reaktionsgefäß gestellt wurde. Um einen Kontakt des am Deckel angeschweißten Thermometer-Tauchrohres mit dem Reaktionsgemisch zu vermeiden, wurde ein passendes, unten zugeschmolzenes Glasrohr darübergezogen. Der Raum zwischen diesem und der Öffnung des Erlenmeyerkolbens wurde — um das Hereinfallen von Metallteilchen vom Deckel zu verhinden — mit Glaswatte gut abgedichtet. Der Erlenmeyer wird mit 100 g Diazoessigester und 2000 ccm über Natrium getrocknetem Benzol beschickt und — um ein Herausdestillieren des Benzols und der Reaktionsprodukte nach Möglichkeit zu unterbinden — 25 atü Reinstickstoff aufgedrückt. Man heizt innerhalb von 1—2 Stunden auf 136° und hält möglichst bei dieser Temperatur. Kurzzeitig kann die Temperatur bis 140° steigen, aber keinesfalls darüber ohne wesentliche Ausbeuteverminderung. Nach 4 Stunden ist die Reaktion beendet, wobei ein Maximaldruck von etwa 40 atü erreicht wird. Nach Erkalten und Entleeren des Autoklaven wird die hellgelbe Benzollösung i. V. bei höchstens 50° (Bad) eingeengt und der Norcaradiencarbonsäureester anschließend abfraktioniert. Man sammelt die zwischen 100 und 120°/11 übergehenden Anteile, die bei nochmaliger Fraktionierung 79 g Norcaradien-carbonsäureester vom Sdp. 104—109°/12 liefern (55% d. Th.).

Noch bessere Ergebnisse werden in einem innen polierten 2-Liter-VA-Autoklaven erzielt, der mit einem durch Schliffstopfen vollkommen verschlossenen Glaseinsatz ausgerüstet wurde. Zum Druckausgleich ist lediglich eine kapillare Bohrung vorgesehen. So werden aus je 30 g Diazoessigester und 600 ccm Benzol 29,5—32,5 g Norcaradien-carbonsäureester, 69—75% d. Th., erhalten. Die katalytische Hydrierung des Norcesters in Cyclohexan mit PtO_2 führt zum Norcaran-carbonsäureester unter Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff.

0,2330 g Substanz und 0,0552 g PtO_2: Ber. 75 ccm H_2, Gef. 78 ccm H_2 (red.)

Norcaradien-carbonsäure-amid. 60 g Norcaradien-carbonsäure-äthylester werden mit 100 ccm Wasser überschichtet; unter Eiskühlung wird 24 Stunden lang Ammoniak durch ein bis in die Esterschicht reichendes Rohr eingeleitet. Nach 2—3 Stunden entsteht eine milchige Emulsion, die sich nach der oben angegebenen Zeit in einen Kristallbrei des Amids verwandelt, der abgesaugt wird. In die Mutterlauge leitet man abermals in gleicher Weise Ammoniak, wobei sich — gewöhnlich nach weiteren 24 Stunden — eine zweite Fraktion des Amids abscheidet, die wie oben abgetrennt wird. Die Mutterlauge liefert analog noch eine 3. und 4. Fraktion. Die 5. Fraktion und das zurückbleibende Öl sind nicht mehr brauchbar für die Darstellung der α-Säure; sie können aber gemäß der unten gegebenen Vorschrift mit Vorteil auf β-Säure verarbeitet werden. Rohausbeute 28,4 g (57,5% d. Th.) vom Schmp. 127—130°; nach einmaligem Umkristallisieren aus viel Wasser mit Tierkohle erhält man 47—50% d. Th. eines

[24]) Dagegen n. Gattermann-Wieland, Praxis d. organ. Chemikers, 27. Aufl., S. 277, 66% d. Th.; Org. Syntheses Bd. **24**, S. 56 85% d. Th.

bei 141° schmelzenden Präparates. Das Amid ist luftempfindlich und sollte im Vakuumexsikkator aufbewahrt werden. Durch teilweise Autoxydation braun gewordene Präparate lassen sich durch Aufnehmen in Äther, in dem die braunen Zersetzungsprodukte unlöslich sind, und Abdampfen desselben i. V. leicht reinigen.

α-Cycloheptatrien-carbonsäure

14,2 g Norcaradien-carbonsäure-amid werden, am besten in Stickstoffatmosphäre, mit 80 ccm 10-proc. wäßriger Natronlauge unter Rückfluß gekocht, bis nach 2 Stunden kein Ammoniak mehr entweicht. Beim Ansäuern fällt die α-Säure kristallin an, durchmengt mit kleinen Anteilen dunklen Öls. Man extrahiert mit Ligroin, das die schmierigen Produkte zurückläßt, entzieht dem Ligroin die Säure mit 2n-Natronlauge, fällt die α-Säure mit 2n-Schwefelsäure unter Eiskühlung vorsichtig aus und saugt ab. Man reinigt durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle oder vorteilhaft durch Sublimation im Hochvakuum (Ölbad 60°, 1 mm Hg), wobei die α-Cycloheptatrien-carbonsäure rein weiß erhalten wird.

Ausbeute 10 g = 71% d. Th., Schmp. 71—72°.

β-Cycloheptatrien-carbonsäure

44,0 g Norcaradien-carbonsäureester werden in einem evakuierten Rundkolben 4 Stunden auf 150° (Bad) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird i. V. destilliert und die zwischen 112° und 115°/24,5 übergehende Fraktion (36,0 g) durch einstündiges Kochen unter Rückfluß mit 160 ccm 10-proc. methanolischer Kalilauge verseift. Die gelbe Lösung wird mit 320 ccm Wasser verdünnt und mit 4n-Schwefelsäure in der Kälte angesäuert. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen, dem die Säuren mit 2n-Natronlauge entzogen werden. Beim Ansäuern des alkalischen Extraktes fällt ein Gemisch von Säuren aus, das nach üblicher Aufarbeitung der Vakuumdestillation unterworfen wird. Die Fraktion vom Sdp. 151—154°/12 erstarrt im Eisschrank über Nacht zu einem öldurchtränkten Kristallbrei, der schnell in der Kälte abgesaugt wird. Nach Trocknen auf Ton schmilzt die so erhaltene β-Säure bei 50—52° und ist für die meisten Zwecke rein genug. Ausbeute 20,5 g, 56,0% d. Th. Aus dem abgesaugten Öl lassen sich durch mehrtägiges Stehen im Eisschrank noch ungefähr 5 g β-Säure abscheiden. Durch Umkristallisieren aus Benzin (130—150°) oder vorteilhafter durch Sublimation im Hochvakuum (Ölbad 45°; 0,5 mm) erhält man die Säure rein weiß vom Schmp. 56°.

Flüssige, bicyclische (?) Säure $C_8H_8O_2$

Aus den öligen Mutterlaugen der β-Säure werden die letzten kristallisierten Anteile durch mehrwöchiges Aufbewahren bei etwa —20° abgeschieden. Nach mehrfachem Fraktionieren i. V. zeigte der Mittellauf folgende Konstanten: Sdp. 105—107°/0,3, n_D^{29} 1,5592. Vor- und Nachlauf schwanken im Brechungsindex von 1,552—1,562 (29°).

p-Brom-phenacylester. Wie weiter unten für die Cycloheptatrien-carbonsäure beschrieben dargestellt. Weiße Kristallschuppen vom Schmp. 76,7—76,9°. Mischschmp. mit γ-Cycloheptatrien-carbonsäure-p-brom-phenacylester 66—67,3°.

$C_{16}H_{13}O_3Br$ (333,2)	Ber.	C 57,75	H 3,94	Br 23,93
	Gef.	» 56,92, 56,88	» 4,05, 3,82	» 23,80

Methylester. Aus der Säure und Diazomethan analog den Methylestern der Cycloheptatrien-carbonsäuren dargestellt. Schwach gelbliches Öl vom Sdp. 102,5—105°/15; n_D^{30} 1,5259.

Katalytische Hydrierung. 0,2805 g Methylester in 50 ccm Cyclohexan und 0,0565 PtO_2, in 30 Min. 100 ccm (red.) H_2-Aufnahme entspr. 2,10 *F*. 0,2420 g Methylester in 50 ccm Eisessig und 0,0582 g PtO_2 nahmen in 35 Min. 126 ccm H_2 auf entspr. 3,14 *F*. Eine präparativ durchgeführte Hydrierung von 3,14 g Methylester ergab nach Verseifung mit methanolischer Kalilauge und üblicher Aufarbeitung 2,08 g Cycloheptan-carbonsäure vom Sdp. 133—135°/10, die als p-Bromphenacylester vom Schmp. 97—98° durch Mischschmp. identifiziert wurden.

$C_{16}H_{19}O_3Br$ (339,3)	Ber.	C 56,65	H 5,65	Br 23,52
	Gef.	» 56,89; 56,72	» 5.70; 5,75	» 23,57; 23,44

γ-Cycloheptatrien-carbonsäure

50 g α- oder β-Cycloheptatrien-carbonsäure werden mit 120 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm abs. Äthanol 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird nach Verdünnen mit 500 ccm Wasser und nach Ansäuern mit 25-proc. Schwefelsäure unter Eiskühlung mit je 100 ccm Ligroin (130—150°) erschöpfend extrahiert. Die harzartigen, mitentstandenen Produkte bleiben zurück. Der Ligroin-Lösung wird die Säure mit 2n-Natronlauge entzogen. Nach Ausfällung mit 2n-Schwefelsäure wird die ölige Säure in Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Der nach Abtreiben des Äthers erhaltene Rückstand wird i. V. destilliert. Sdp. 103—104°/0,6, n_D^{26} 1,5670.

Ausbeute 20—25 g, 40—50% d. Th.

δ-Cycloheptatrien-carbonsäure

11 g Anhydro-ekgonin-äthylester werden in der dreifachen Menge abs. Äther gelöst und unter Rühren wird Methyljodid in 10-proc. Überschuß langsam hinzugetropft (Kühlung!), wobei nach einiger Zeit das quaternäre Ammoniumsalz ausfällt. Der entstehende Brei wird nach 24 Stunden abgesaugt. Ausbeute 17 g, 92% d. Th.

17 g Anhydro-ekgoninester-jodmethylat werden in einem Rundkolben mit einer Lösung von 4,2 g Natriumhydroxyd in 28 ccm Wasser versetzt und 20 bis 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird schnell abgekühlt und unter Eiskühlung sofort mit 2n-Schwefelsäure kongosauer gemacht. Die ausgefallene Säure wird ausgeäthert, der Äther i. V. abgetrieben. Die Rohsäure schmilzt bei 29° und wird durch sehr langsame Hochvakuum-Sublimation (Ölbad 28°/0,1 mm) gereinigt. Sie ist dann rein weiß und schmilzt scharf bei 31°. Sdp. 100—101°/0,3, n_D^{27} 1,5656.

Die Methylester der Cycloheptatrien-carbonsäuren

10 g der Cycloheptatrien-carbonsäure werden in 50 ccm Äther gelöst und bei Zimmertemperatur mit so viel ätherischer Diazomethanlösung versetzt, daß gerade keine Entfärbung mehr eintritt und kein N_2 mehr entwickelt wird. Nach der üblichen Aufarbeitung wird der Rohester i. V. destilliert. Ausbeute 10 bis 10,5 g, 91—95% d. Th.

$C_9H_{10}O_2$ (150,1)	Ber.	C 71,98		H 6,71
α-Ester	Gef.	» 72,00, 72,24		» 6,95, 6,98
β- »	»	» 72,38, 72,43		» 6,94, 6,95
γ- »	»	» 71,58		» 6,97
δ- »	»	» 72,03, 72,11		» 7,09, 7,04

	Sdp.	Farbe	n_D^{25}		
α-Ester	45,5°/0,3, 63—64°/1	farblos	1,5271	D_{23}^4	= 1,062
β- »	102—104/12	gelbstichig	1,5358	D_{27}^4	= 1,0761
γ- »	106—107/16	hellgelb	1,5335		
δ- »	99—100/10	gelbstichig	1,5311	D_{24}^4	= 1,0813

p-Bromphenacylester der Cycloheptatrien-carbonsäuren. Man löst 0,26 g Natrium in 25 ccm abs. Äthanol und fügt nacheinander 1,5 g der Säure und 3,1 g p-Bromphenacylbromid hinzu. Die Lösung wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt, abgekühlt und der sich teilweise schon kristallin ausscheidende Ester mit 50 ccm H_2O vollends ausgefällt. Das erstarrte Produkt wird abgesaugt und aus abs. Alkohol unter Verwendung von Tierkohle zweimal umkristallisiert.

	α-	β-	γ-	δ-
%Ausbeute	86	98	83	80
Schmp.	102—103	80	70—71	75—76°

$C_{16}H_{13}O_2Br$ (333,2) Ber. C 57,75 H 3,94 Br 23,93
α-Ester Gef. » 57,84 » 4,04 » 24,12
Br 23,60 (β-), 23,78 (γ), 23,78 (δ)

Hydrierung der Cycloheptatrien-carbonsäuren

2—3 g der Säure werden mit 50—70 mg Platinoxyd als Katalysator in 75 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen Cyclohexan und Eisessig bei 20—25° aushydriert. Die entsprechenden Methylester nehmen alle bereits in Cyclohexan allein 3 Mol H_2 auf.

α-Säure	Ber. 3,00 *F*	Gef.	2,96 *F*
β- »	» »	»	3,00 *F*
γ- »	» »	»	2,91 *F*
δ- »	» »	»	2,98 *F*

Cycloheptan-carbonsäure

	aus α-	β-	γ-	δ-
Sdp.	103/0,5	102—103,5/0,5	95—97/0,3	102—103/0,5
n_D^{28}	1,4703	1,4707	1,4700	1,4710

Cycloheptan-carbonsäure-p-brom-phenacylester[25])

	aus α-	β-	γ-	δ-
Schmp.	98,5°	99°	98,5—99,5°	99°

Mischmelzpunkt: 98,5—99°

[25]) Ber. Br 23,52, Gef. 23,57, 23,55.

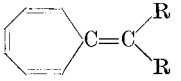
Versuche zur Darstellung von Abkömmlingen des Methylen-cycloheptatriens

Von *Christoph Grundmann, Gerhard Ottmann* und *Gottfried Gollmer*

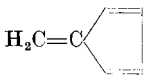
(Aus dem II. Chemischen Institut der Humbold-Universität, Berlin, und aus dem Laboratorium der Ohio State Research Foundation, Columbus, O.)

(Eingegangen am 8. Juni 1953)

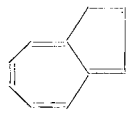
Unter den höher ungesättigten, cyclischen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen beansprucht das 1-Methylen-cycloheptatrien-2,4,6 (I) besonderes Interesse, einerseits als das nächsthöhere Vinylenhomologe des Fulvens (II), andererseits durch seine strukturellen Beziehungen zum Azulen (III), das man ja sowohl als ein Fulven- als auch ein Cycloheptatrien-derivat auffassen kann. Da die Azulene schon allein durch ihre Farbe, aber auch sonst in vielerlei Hinsicht, gegenüber aliphatischen und anderen cyclischen



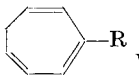
I R = H,
IX R = CH_3, XV R = C_6H_5



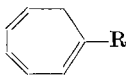
II



III

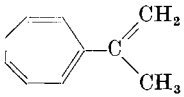


V R = COOH
VI R = $COOCH_3$
VII R = CH_2OH
VIII R = $C(CH_3)_2OH$
VIIIa R = $C(CH_3)_2$-OMg-J
XIII R = $C(C_6H_5)_2OH$
XIV R = CO—C_6H_5

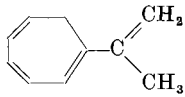


XVI R = $COOCH_3$
XVII R = CH_2OH
XVIII R = $C(CH_3)_2OH$
XXI R = CO—C_6H_5

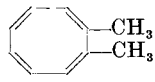
IV R = H
XXII R = $COOCH_3$
XXIII R = CH_2OH
XXIV R = $C(CH_3)_2OH$



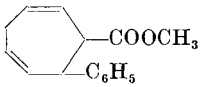
X



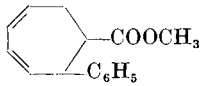
XIX



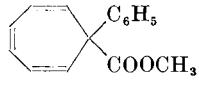
XI



XII



XX



XXV

Polyenen, wie Cyclo-octatetraen, eine absolute Sonderstellung einnehmen, erhofften wir uns vom Studium der genannten Verbindungsklasse neue Einblicke, insbesondere in die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Farbigkeit.

Zur Gewinnung des Methylen-cycloheptatriens und seiner Abkömmlinge kommt als Ausgangsmaterial Cycloheptatrien (Tropiliden) (IV) selbst nicht in Frage, da es sich nicht wie Cyclopentadien mit Carbonylverbindungen zu kondensieren vermag.[1]). Auch die Methylester der β- und γ-Cycloheptatrien-carbonsäuren (VI bzw. XVI) kondensieren sich in Gegenwart von Kalium-alkoholat nicht mit Benzaldehyd, Benzophenon oder Aceton.

Wir sind von den isomeren Cycloheptatrien-carbonsäuren, deren Darstellung und Konstitution den Gegenstand der vorangehenden Abhandlung bilden[2]), ausgegangen und beschreiben zunächst unsere Versuche mit der am bequemsten zugänglichen β-Cycloheptatrien-carbonsäure (V). Auf die Ergebnisse mit den anderen isomeren Säuren werden wir im theoretischen Teil nur insoweit näher eingehen, als wesentliche Unterschiede in der Reaktionsweise auftreten.

β-Cycloheptatrien-carbonsäure-methylester (VI) läßt sich mit Lithium-Aluminium-hydrid bei —20° mit sehr guter Ausbeute zum primären Alkohol, β-Cycloheptatrienyl-carbinol (VII), reduzieren, ohne daß die α,β-ständige Doppelbindung angegriffen wird. Dieser Alkohol, wie übrigens fast alle im folgenden zu beschreibenden Produkte, ist allerdings sehr sauerstoffempfindlich, so daß alle Reaktionen unter Luftausschluß durchgeführt werden müssen. Die Wasserabspaltung aus VII vollzieht sich für einen primären Alkohol verhältnismäßig leicht[3]) mit Oxalsäure, katalytischen Mengen Jod oder p-Toluolsulfonsäure bei 40—90°, führt aber ebenso wie die Dehydratisierung über das Xanthogenat nach Tschugaeff ausschließlich zu augenscheinlich hochpolymeren, harzartigen Produkten.

Kaliumbisulfat ergab einen flüssigen Kohlenwasserstoff der Bruttoformel $C_{10}H_7$, dessen katalytische Hydrierung 4,5 Doppelbindungen anzeigte und der offenbar in keiner näheren Beziehung zu dem gesuchten Körper steht, während die thermische Zersetzung des Stearats von VII in sehr geringer Ausbeute ein tiefblaues Öl von azulenartigem Charakter lieferte. Da sich ein Azulen aus VII nur unter weitgehender Veränderung des Kohlenstoffgerüstes bilden kann, wurde auch hier von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

[1]) J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. **319**, 229 (1901).
[2]) Ch. Grundmann u. G. Ottmann, Liebigs Ann. Chem. **582**, 163 (1953).
[3]) Vgl. hierzu die leichte Wasserabspaltung aus Δ4,6 Dihydro-o-toluyl-alkohol, Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 513 (1948).

Das 1-Methylen-cycloheptatrien-2,4,6 (I), das sich unter Allylverschiebung bei der Dehydratisierung bilden sollte, ist offenbar so unbeständig, daß es unter den Reaktionsbedingungen sofort polymerisiert.

Da in der vinylen-homologen Reihe der Fulvene der Stammkörper sich der Isolierung ebenfalls durch seine rasche Polymerisation entzieht[4]), während die ω,ω-Disubstituierten Derivate sehr viel beständiger sind, wurde als nächstes die Umsetzung von β-Cycloheptatrien-carbonsäure-methylester mit Alkyl-magnesiumhalogeniden untersucht. Das β-Cycloheptatrienyl-dimethyl-carbinol (VIII) wird als Hauptprodukt der Reaktion nur erhalten, wenn man die Grignardierung bei −20° mit einem zweifachen Überschuß an Methyl-magnesium-jodid durchführt. Es ist noch wesentlich empfindlicher als der entsprechende primäre Alkohol gegenüber Sauerstoff und den oben erwähnten wasserabspaltenden Agenzien, mit letzteren entsteht allerdings auch hier ebensowenig der zu erwartende monomere Kohlenwasserstoff 1-Isopropyliden-cycloheptatrien-2,4,6 (IX), sondern nur ein undestillierbares Polymerisationsprodukt von harzigem Charakter. Wesentlich anders verläuft die Grignard-Reaktion bei Temperaturen oberhalb −10°. Es entstehen nunmehr Gemische des Carbinols VIII mit einem Kohlenwasserstoff, von dem sich um so mehr bildet, je höher die Reaktionstemperatur ist, wobei aber zugleich die Gesamtausbeute auf Kosten der Bildung von nicht destillierbaren Harzen sinkt. Während sich eine Abtrennung des Kohlenwasserstoffs durch fraktionierte Destillation i. V. kaum bewerkstelligen läßt, ist sie — allerdings unter Opferung des tertiären Carbinols VIII, das dabei verharzt — durch wiederholte Destillation des Rohproduktes über metallischem Natrium möglich. Eine weitere Trennungsmethode von Kohlenwasserstoff und Carbinol beruht auf der Löslichkeit des letzteren in 50-proc. wäßriger Silbernitratlösung, eine Eigenschaft, die bisher nur bei Kohlenwasserstoffen der Cyclo-octatetraen- und Cyclooctatrien-Reihe beobachtet worden ist.[5]). Aus der Lösung seines Silberkomplexes kann das β-Cycloheptatrienyl-dimethyl-carbinol durch Zersetzen mit Natriumchlorid wiedergewonnen werden. Der so rein dargestellte vierfach ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, in dem aber nicht das gesuchte Isopropyliden-cycloheptatrien (IX) vorliegt, sondern das isomere 1-Isopropenyl-cycloheptatrien-1,3,6 (X), was aus dem Ergebnis der Ozonisation klar hervorgeht, die 0,35 Mol Form-

[4]) J. Thiele u. H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. **348**, 1 (1906).

[5]) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 11 (1948); A. C. Cope u. F. A. Hochstein, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2515 (1950).

aldehyd, aber keine Spur Aceton liefert. Hierdurch wird auch die Möglichkeit einer Art Retropinakolin-Umlagerung bei der Wasserabspaltung, die zu einem 1,2-Dimethyl-cyclo-octatetraen (XI) führen müßte, ausgeschlossen. Die Konstitution X wird ferner durch das Ultraviolett-Absorptionsspektrum bestätigt, das mit einem Maximum bei 268 mμ sich dem der β-Cycloheptatrien-carbonsäure[2]) eng anschließt. Es ist auffällig, daß die sich während der Grignardierung bei Zimmertemperatur spontan vollziehende Wasserabspaltung, die zur Bildung von X führt, sich mit dem einmal isolierten tertiären Carbinol VIII nicht mehr bewerkstelligen läßt. Hierbei muß allerdings erwähnt werden, daß neben VIII und X beträchtliche Mengen an höhermolekularen Polymerisationsprodukten auftreten, die darauf schließen lassen, daß die spontane Wasserabspaltung aus der Grignardverbindung (VIIIa) sich in beiden möglichen Richtungen vollzieht. Einerseits entsteht unter Allylwanderung das semicyclische Isopropyliden-cycloheptatrien (IX), das sofort weiterer Polymerisation anheimfällt, andererseits ohne Verschiebung von Doppelbindungen[6]) das exocyclische Isopropenyl-cycloheptatrien (X), das allein isolierbar ist.

In der Hoffnung, analog den Fulvenen durch Ersatz der Alkyl- durch Aryl-Gruppen weniger polymerisationsfreudige Methylen-cycloheptatrien-Derivate zu erhalten und um zugleich ein Ausweichen der Reaktion unter Bildung von exocyclischen Doppelbindungen unmöglich zu machen, wurde der β-Cycloheptatrien-carbonsäure-methylester mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Bei Temperaturen oberhalb 0° werden dabei überhaupt keine destillierbaren Produkte erhalten, auch bei Zusatz von Polymerisationsinhibitoren wie Hydrochinon und β-Naphthyl-phenylamin. Arbeitet man bei −15° oder tiefer, so sinkt der Anteil an Polymeren auf etwa 75%, daneben treten dann β-Cycloheptatrienyl-carbinol (VII) und der bei 45° schmelzende 2-Phenyl-cycloheptadien-3,6-carbonsäure-1-methylester (XII) auf. Die erstere Verbindung verdankt ihre Bildung einer rein reduktiven Wirkung des Grignard-Reagens auf den β-Ester. Derartige Reaktionen sind zur Genüge sowohl von aliphatischen wie von aromatischen Grignard-Reagenzien bekannt, sie führen Säureester und Aldehyde in primäre, Ketone in sekundäre Alkohole über[7]).

Der phenylierte Ester (XII) entsteht durch 1,4-Addition der Grignard-Verbindung an den α,β-ungesättigten Ester VI, womit

[6]) Daß eine eventuell mögliche Verschiebung von Δ^6 nach Δ^5 in die Konjugation zu den drei anderen Doppelbindungen nicht eingetreten ist, ergibt sich aus der Verschiedenheit von X und dem weiter unten zu besprechenden Kohlenwasserstoff aus der γ-Cycloheptatrien-carbonsäure (XIX).

[7]) Vgl. z. B. F. Runge, Organometallverbindungen, S. 423ff., Stuttgart 1944.

nach allgemeinen Erfahrungen keine Wanderung weiterer Doppelbindungen verbunden ist. Das gesuchte tertiäre Carbinol XIII konnte nicht nachgewiesen werden. Der Ersatz des Phenyl-magnesiumbromids durch Lithiumphenyl brachte keine prinzipiellen Änderungen mit sich, obwohl auch hier die Reaktionsbedingungen in weiten Grenzen variiert wurden. Selbst bei -20^0 bildete ein hartes rotbraunes Harz mit 80—85% das Hauptprodukt, unter den destillierbaren Produkten konnte zu 10% β-Cycloheptatrienyl-phenylketon (XIV) nachgewiesen werden, eine starke Stütze für die Annahme eines normalen Ablaufs der Reaktion, die aber auf der Stufe des β-Cycloheptatrienyl-diphenylcarbinols (XIII) angelangt, unter spontaner Wasserabspaltung weitergeht, wobei das entstehende Diphenylmethylen-cycloheptatrien (XV) sich sofort restlos polymerisiert. Daß nicht bereits das tertiäre Carbinol sich polymerisiert, sondern erst der Kohlenwasserstoff, geht daraus hervor, daß die Reaktion des β-Esters mit der theoretischen Menge Organometallverbindung neben weniger Polymerisat viel nichtumgesetzten Ester zurückliefert; ein Teil der Organometallverbindung wird eben durch das bei der spontanen Dehydratisierung des tertiären Carbinols gebildete Wasser verbraucht. Die offenbare Nichtexistenzfähigkeit auch des phenyl-substituierten Methylen-cycloheptatriens läßt die Vermutung aufkommen, daß dieses System vielleicht infolge zu großer räumlicher Spannungen überhaupt nicht existenzfähig ist, zumal man es im Gegensatz zum Cyclo-octatetraen hier mit einem ebenen Bau des ganzen Moleküls zu tun hat.

Der γ-Cycloheptatrien-carbonsäure-methylester (XVI) schließt sich in seinen Reaktionen eng den besprochenen des β-Esters an. Lithium-Aluminium-hydrid liefert hauptsächlich das γ-Cycloheptatrienyl-carbinol (XVII), Methylmagnesiumjodid bei tiefer Temperatur das γ-Cycloheptatrienyl-dimethylcarbinol (XVIII), bei Raumtemperatur, in diesem Falle besonders reichlich, das 1-Isopropenyl-cycloheptatrien-1,3,5 (XIX), das sich, wie in der β-Reihe beschrieben, rein darstellen läßt. Die Ozonisation des Kohlenwasserstoffs bestätigt durch die Bildung von 0,37 Mol Formaldehyd die Formel XIX. Phenylmagnesiumbromid und Lithiumphenyl liefern 80% harzartige Polymerisate, daneben konnte im ersteren Falle der durch 1,4-Addition entstandene flüssige 2-Phenyl-cycloheptadien-3,5-carbonsäure-1-methylester (XX) isoliert werden, während bei Lithiumphenyl die 1,2-Addition offenbar vorherrschte. Hier wurde als Nebenprodukt γ-Cycloheptatrienyl-phenyl-keton (XXI) erhalten.

Von besonderem Interesse erschienen uns die Reaktionen des α-Cycloheptatrien-carbonsäure-methylesters (XXII), da hier allein zufolge der besonderen Stellung der Doppelbindungen die

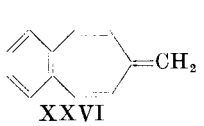
Bildung von Methylen-cycloheptatrien-Abkömmlingen ohne Verschiebung der bereits vorhandenen Doppelbindungen möglich ist. Die Reduktion des α-Esters mit Lithium-aluminiumhydrid verläuft insofern überraschend, als hier im Gegensatz zur β- und γ-Reihe eine Isolierung des primären Carbinols (XXIII) nicht mehr möglich ist. XXIII spaltet spontan Wasser ab unter Bildung des 1-Methylen-cycloheptatriens-2,4,6 (I), das sich sofort polymerisiert. Dementsprechend wird zur völligen Umsetzung des α-Esters bedeutend mehr als die theoretische Menge Reduktionsmittel verbraucht. Die Instabilität des α-Cycloheptatrienyl-carbinols (XXIII) erklärt sich vielleicht durch die erleichterte Möglichkeit zur Wasserabspaltung ohne vorangehende oder gleichzeitige Allylverschiebung. Die Notwendigkeit dieser Reaktion dürfte demnach der stabilisierende Faktor für die primären und tertiären Alkohole der β- und γ-Reihe sein. Hingegen läßt sich aus der Umsetzung des α-Esters mit Methylmagnesiumjodid das α-Cycloheptatrienyl-dimethyl-carbinol (XXIV) gerade noch isolieren als die empfindlichste Verbindung dieser Reihe; das Auftreten von monomeren Kohlenwasserstoffen wurde in diesem Falle nicht beobachtet. Versuche zur Dehydratisierung des tertiären Carbinols mit den schon beschriebenen Mitteln verliefen auch hier ergebnislos. Mit Phenyl-lithium und besonders mit Phenylmagnesiumbromid tritt in der α-Reihe eine neuartige Umsetzung auf, neben Polymerisationsprodukten entsteht besonders mit dem letzteren Reagens in guter Ausbeute ein phenylierter Säureester, der drei leicht hydrierbare Doppelbindungen enthält. Eine Addition des metallorganischen Reagenses an die Doppelbindung — die überdies bisher nur bei α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen beobachtet worden ist — kommt also nicht in Frage, sondern ein H-Atom im Cycloheptatrien-Ring muß durch C_6H_5 ersetzt worden sein. Wir nehmen für diesen Körper die Konstitution eines 1-Phenyl-cycloheptatrien-2,4,6-carbonsäure-1-methylesters (XXV) an. Das in dem α-Säureester in 1-Stellung vorhandene Wasserstoffatom dürfte durch die benachbarten drei konjugierten Doppelbindungen einerseits und durch die Carboxylgruppe andererseits, ähnlich wie in der Glutaconsäure, soweit aktiviert sein, daß in erster Phase mit dem metallorganischen Reagens sich eine Um-metallierung vollzieht, auf die die Arylierung erfolgt, eventuell durch überschüssiges bzw. nicht in Reaktion getretenes Brombenzol.

Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei Zugabe des α-Esters zur Phenyl-lithium-Lösung vorübergehend eine kräftige orange-rote Färbung auftritt, die an ähnliche Farbreaktionen bei der Bildung von Alkalimetall-ester-enolaten erinnert, die R. Kuhn[8])

[8]) R. Kuhn u. P. J. Drumm, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1458 (1932); R. Kuhn, P. J. Drumm, M. Hoffer u. E. F. Moeller, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1785 (1932).

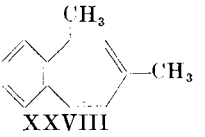
an ω,ω'-Dihydropolyen-dicarbonsäureestern und der eine von uns[9]) an den Estern der Vinylenhomologen der Glutaconsäure beobachtet haben.

Eine weitere Analogie für den von uns formulierten Reaktionsverlauf ist die Grignard-Reaktion zwischen Inden und Diphenylmethylbromid, die zu α-Indenyl-diphenyl-methan führt[10]). Auf Grund der in bezug auf die Darstellungsmöglichkeiten von Methylencycloheptatrienen übereinstimmend negativen Ergebnisse in der Reihe der α-, β- und γ-Säure haben wir auf entsprechende Versuche mit der δ-Cycloheptatrien-carbonsäure mit Rücksicht auf ihre schwierige Zugänglichkeit verzichtet. Da die δ-Säure in ihrer Konstitution, soweit sie für die hier behandelten Reaktionen von Bedeutung ist, der β-Säure weitgehend entspricht[2]), sind auch keine grundsätzlich andersartigen Ergebnisse zu erwarten.

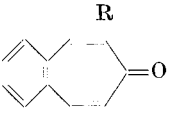


XXVI

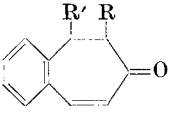
XXXII



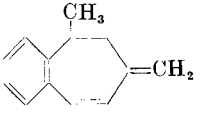
XXVIII



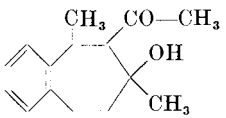
XXVII R = H
XXXI R = COOH
XXXVII R = $COOC_2H_5$



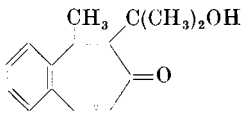
XXXIII R = COOH, $R^1 = CH_3$
XXXIV R = H, $R^1 = CH_3$
XXXV R = COOH, $R^1 = CH_2 \cdot C_6H_5$
XXXVI R = H, $R^1 = CH_2 \cdot C_6H_5$



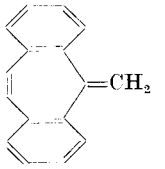
XXX



XXXVIII



XXXIX



XL

Nachdem die voranstehend geschilderten Versuche die Darstellbarkeit des Methylen-cycloheptatriens selbst und seiner ω,-ωDisubstitutionsprodukte zumindest auf dem von uns eingeschlagenen Weg als unmöglich erwiesen hatten, wurde versucht, analoge Abkömmlinge des 4,5-Benzo-1-methylen-cycloheptatriens-2,4,6

[9]) Ch. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1148 (1937).
[10]) Ch. Courtot, C. r. **160**, 523 (1915).

(XXVI) zu gewinnen, bei denen wir, durch den anellierten Benzolring bedingt, eine höhere Stabilität erwarten konnten. Die Umsetzung des aus o-Phthalaldehyd und Acetondicarbonester nach J. Thiele und E. Weitz[11]) erhaltenen 4,5-Benzocycloheptatrien-2,4,6-on-1 (XXVII) mit Methylmagnesium-jodid verläuft insofern anomal, als mit molaren Mengen Grignard-Reagens ein schwerlösliches Komplexsalz ausfällt, das beim Zersetzen mit Wasser das Ausgangsmaterial (XXVII) unverändert zurückliefert. Verwendung von Methyl-lithium und Erhöhung der Reaktionstemperatur bis auf 100° ändert nichts; erst mit einem etwa dreifachen Überschuß an Methylmagnesium-jodid konnte in siedendem Toluol eine Reaktion erzwungen werden, die einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$ liefert, dem die Konstitution eines 1,3-Dimethyl-4,5-benzo-cycloheptatriens-1,4,6 (XXVIII) zukommt. Es hat also nicht nur die erstrebte 1,2-Addition an die Ketogruppe von XXVII stattgefunden, sondern auch noch 1,4-Addition an die $\Delta^{2,3}$ wobei wir aus weiter unten zu beweisenden Gründen annehmen müssen, daß der letztere Schritt vorangeht, erst wenn das Trienon-System zerstört ist, wird die auffallende Reaktionsunfähigkeit der Carbonylgruppe in XXVII aufgehoben. Worauf das beruht, vermögen wir im Augenblick noch nicht zu erklären*). Der Kohlenwasserstoff XXVIII läßt sich durch ein kristallisiertes Addukt mit Maleinsäureanhydrid gut charakterisieren; gleichzeitig wird hierdurch die Konstitutionsformel XXVIII gegenüber der ebenfalls denkbaren Möglichkeit XXX bewiesen, da es bekannt ist, daß Diene mit einer semi-cyclischen Doppelbindung wie XXX aus stereochemischen Gründen nicht mit Maleinsäureanhydrid reagieren[12]).

Weiter wurde die Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf die als Zwischenprodukt der Synthese von Benzo-cycloheptatrienon (XXVII) auftretende 4,5-Benzo-cycloheptatrien-2,4,6-on-1-carbonsäure-2 (XXXI)[13]) studiert in der Erwartung, so einen

[11]) Liebigs Ann. Chem. **377**, 7 (1910).

*) *Anm. b. d. Korrektur* (8. 7. 1953): Inzwischen sind wir auf die ungewöhnlichen Eigenschaften des von W. u. E. Doering u. F. L. Detert sowie H. Dauben jr. u. H. Ringgold [J. Am. Soc. **73**, 876 (1951)] gleichzeitg beschriebenen Cycloheptatrienons aufmerksam geworden, die beide Arbeitsgruppen veranlassen, der Verbindung eine polare Struktur, z. B. Cycloheptatrienylium-oxyd, zuzuschreiben. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch XXVII analog reagieren kann, daher die Bildung eines salzartigen Komplexes mit Grignardreagenz. Erst wenn unter energischeren Bedingungen durch Addition von R-Mg-Hal an eine Doppelbindung das pseudo-aromatische System zerstört ist, kommt es wieder zu einer normalen 1,2-Addition der Carbonylgruppe.

[12]) K. Alder in Neuere Methoden d. präparativen organischen Chemie, S. 253 bis 255, Berlin 1943.

[13]) J. Thiele u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **369**, 299 (1909).

di-tertiären Alkohol zu gewinnen, der bei der Dehydratisierung ein Kohlenstoffgerüst (XXXII) liefern sollte, das einem Benzazulen entsprechen würde, in dem der Fünfring geöffnet ist. Methylmagnesium-jodid oder -chlorid wirkt auf XXXI auch im Überschuß bei Raumtemperatur ausschließlich unter 1,4-Addition ein, wobei die kristallisierte 3-Methyl-4,5-benzocycloheptadien-4,6-on-1-carbonsäure-2 (XXXIII) entsteht, die im Gegensatz zu XXXI als echte β-Ketosäure eine violette Eisenchlorid-Reaktion gibt und sich schon bei Zimmertemperatur allmählich, schnell in der Wärme, in Kohlendioxyd und 3-Methyl-4,5-benzocycloheptadien-4,6-on-1 (XXXIV) spaltet. Das flüssige Keton konnte durch ein Semicarbazon charakterisiert werden; es reagiert mit Methyl-magnesiumjodid glatt unter 1,2-Addition, wobei das zu erwartende tertiäre Carbinol spontan Wasser abspaltet unter Bildung desselben 1,3-Dimethyl-4,5-benzo-cycloheptatriens-1,4,6 (XXVIII), dessen Darstellung direkt aus Benzocycloheptatrienon bereits weiter oben beschrieben wurde. Analog reagiert Benzylmagnesiumchlorid mit XXXI zu 3-Benzyl-4,5-benzocycloheptadien-4,6-on-1-carbonsäure-2 (XXXV) und 3-Benzyl-4,5-benzocycloheptadien-4,6-on-1 (XXXVI). Der Äthylester der Benzocycloheptatrienon-carbonsäure (XXXVII) reagiert im Gegensatz zur freien Säure mit Methyl-lithium oder Methyl-magnesiumchlorid nicht nur unter 1,4-Addition, sondern auch unter Angriff auf die funktionellen Gruppen, wobei ein Ketoalkohol mit einer leicht hydrierbaren Doppelbindung entsteht.

Da der Körper mit den üblichen Carbonylreagenzien keine Derivate gibt, möchten wir von beiden möglichen Formeln, XXXVIII und XXXIX, die erstere bevorzugen, da in ihr die Ketogruppe stärker sterisch behindert erscheint. Die Verbindung wurde als zu weit vom eigentlichen Ziel dieser Arbeit abliegend, nicht näher untersucht.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich vom Benzocycloheptatrienon und der Benzocycloheptatrienon-carbonsäure ausgehend Benzo-Derivate des Methylen-heptatriens nicht darstellen lassen, im wesentlichen infolge der abnormen Reaktionen dieser Verbindungen mit Organometallverbindungen.

Nachdem bereits die wesentlichen Ergebnisse des letzten Teils dieser Abhandlung vorlagen, ist eine Arbeit von W. Treibs und H. J. Klinkhammer[14]) erschienen, in der die Darstellung des 2,3-5,6-Dibenzo-1-methylen-cycloheptatrien-2,4,6 (XL) beschrieben wird, eines farblosen, kristallinen, durchaus beständigen Stoffes, der anscheinend keinerlei ungewöhnliche Eigenschaften besitzt. Hierzu ist zu bemerken, daß ein so stark benzo-kondensiertes System wie XL die Eigenschaften des zugrunde liegenden Stammkohlen-

[14]) Chem. Ber. **84**, 673 (1951).

wasserstoffes nicht mehr oder nur noch undeutlich erkennen lassen wird, da die beiden auch in das π-Elektronensystem des Benzols eingebauten Doppelbindungen einen ganz anderen Charakter haben. Ein schönes Beispiel hierfür ist der Unterschied zwischen dem Cyclo-octatetraen und seinem 1,2,5,6-Dibenzoderivat[15]), das in seinem ganzen Verhalten weit mehr an das Stilben als an den Grundkörper erinnert.

Der Mathieson Chemical Corporation haben wir für ihre Unterstützung bei der Vollendung dieser Arbeit zu danken.

Beschreibung der Versuche[16,17])

Kondensation von β- und γ-Cycloheptatrien-carbonsäuremethylester mit Benzaldehyd. Zu einer Lösung von 0,9 g metallischem Kalium in 7 ccm abs. Äthanol wurden 2,1 g Benzaldehyd in 7 ccm abs. Äthanol und 3 g Ester in 7 ccm abs. Äthanol hinzugetropft, die Lösung für 2 Stunden auf 50° erwärmt und dann 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Verdünnen mit H_2O und Ansäuern mit 2n-Schwefelsäure scheidet sich ein braunrotes Öl aus, das in Äther aufgenommen nach der üblichen Aufarbeitung bei der Destillation i. V. 1,9 g Benzaldehyd (= 90% d. Ausgangsmaterials) ergab. Der undestillierbare Rückstand war ein zähflüssiges Harz.

Kondensation von β-Ester mit Benzophenon und Aceton. Eine aus 3 g β-Methylester, 3,64 g Benzophenon und 0,8 g Kalium in 25 ccm abs. Äthanol hergestellte Lösung wurde 10 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach der wie oben beschriebenen Aufarbeitung wurden erhalten:

3,2 g Benzophenon (87% des eingesetzten Ketons),

2,4 g Gemisch aus Methyl- und Äthylester der β-Säure,

0,2 g β-Säure vom Schmp. 56—57° (nach Abpressen auf Ton).

Aus einer analogen Kondensation mit Aceton wurde nach Verseifung des erhaltenen Estergemisches 86% der eingesetzten Säure unverändert wiedergewonnen.

β-*Cycloheptatrienylcarbinol* (VII)

1,4 g $LiAlH_4$ werden in einem 250-ccm-Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Einleitungsrohr für N_2, in 150 ccm Äther suspendiert. Nach Füllung der Apparatur mit reinem N_2 werden 10 g β-Methylester in 30 ccm abs. Äther unter kräftigem Rühren bei —10° langsam hinzugetropft. Nach beendeter Zugabe des Esters rührt man noch eine Stunde und zersetzt dann vorsichtig überschüssiges Reduktionsmittel mit 10 ccm H_2O. Die leicht gelb gefärbte ätherische Lösung wird schnell vom $Al(OH)_3$ abgesaugt

[15]) L. Fieser u. M. Pechet, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2577 (1946).

[16]) Siehe a. Diss. G. Ottmann, Freiburg i. Br. 1953; Dipl.-Arb. G. Gollmer, Berlin 1952.

[17]) Alle Schmelzpunkte und Siedepunkte sind korrigiert.

und mit je 75 ccm H_2O so lange gewaschen, bis die Waschwässer neutrale Reaktion zeigen. Nach kurzer Trocknung über Na_2SO_4 wird der Äther i. V. unter N_2 abgezogen und das zurückbleibende Öl sofort i. V. destilliert, wobei man N_2 durch die Kapillare ansaugen läßt. Man erhält 6,7 g (82,7%) Carbinol als wasserklare, ungefärbte Flüssigkeit. Sie nimmt schon nach kurzem Stehen an der Luft eine orange Färbung an und ist nach 1—2 Tagen zu einem Harz polymerisiert. Im Vakuum eingeschmolzen hält sie sich lange Zeit unverändert.

Sdp. 78—79°/1; n_D^{25} 1,5510 D_{23}^4 1,0454

$C_8H_{10}O$ (122,2)	Ber. C 78,65	H 8,25	F 3,00
	Gef. » 78,74, 78,45	» 8,59, 8,37	» 2,92

β-*Cycloheptatrienyl-dimethyl-carbinol* (VIII)

Zu einer Grignard-Lösung aus 6,4 g Magnesiumspänen, 38,0 g frisch dest. Methyljodid und 150 ccm abs. Äther, die in einem 500-ccm-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr unter reinem Stickstoff hergestellt und auf —15° abgekühlt wird, tropft man im Verlauf einer Stunde 10 g β-Methylester in 50 ccm abs. Äther unter kräftigem Rühren zu. Nach beendeter Zugabe rührt man noch weitere 4—5 Stunden bei nicht über —15°. Die Mg-Verbindung wird sodann mit einer tiefgekühlten, wäßrigen Ammoniumchlorid-Lösung bei —15° bis —20° sehr vorsichtig zersetzt. Wenn das $Mg(OH)_2$ vollends in Lösung gegangen ist, führt man die Aufarbeitung in Stickstoff-Atmosphäre und so schnell wie möglich durch. Die ätherische, schwach gelb gefärbte Schicht wird abgetrennt und 5mal mit je 100 ccm Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat zur Trocknung 5 Min. geschüttelt. Nach Filtrieren zieht man den Äther i. V. ab und erhält ein gelb gefärbtes viskoses Öl (10,7 g), das sofort im Hochvakuum destilliert wird. Man sammelt das bis 72°/0,3 übergehende Destillat und unterwirft es einer zweiten Vakuumdestillation, bei der man das Carbinol sauber ausfraktioniert.

Sdp. 67—68,5/0,3; n_D^{27} 1,5302; D_{23}^4 0,994. Ausbeute 6,4 g (64% d. Th.).

$C_{10}H_{14}O$ (150,2)	Ber. C 79,95	H 9,39,	F 3,00+1,00
	Gef. » 79,63, 79,40	» 9,39, 9,73	» 4,15

Bei der katalytischen Hydrierung in Cyclohexan-Eisessig mit PtO_2 werden die drei Doppelbindungen schnell abgesättigt, die tertiäre Hydroxylgruppe wird dann langsam abhydriert.

Reindarstellung des β-Cycloheptatrienyl-dimethyl-carbinols (VIII) aus dem Gemisch mit dem Kohlenwasserstoff X über seine Additionsverbindung mit Silbernitrat

Aus 5 g Magnesiumspänen und 31 g CH_3J wird in 100 ccm abs. Äther eine 35-proz. Grignard-Lösung bereitet. Zu ihr tropft man bei 30° unter Rühren 15 g β-Ester in 45 ccm abs. Äther im Verlauf einer Stunde hinzu. Das Reaktionsgemisch wird nach 12 Stunden unter Eiskühlung mit 2n-H_2SO_4 zersetzt, die Ätherschicht mit Wasser gründlich gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Man erhält 12 g einer gelbbraunen Flüssigkeit, die i. V. destilliert wird. Zwischen 86 und 96°/18 gehen 5,4 g eines Gemisches aus Carbinol und Kohlenwasserstoff als gelbes Öl über, dem 4,8 g nicht umgesetzter β-Ester bei 115°/18 folgt.

3 g des oben erhaltenen Gemisches werden in 10 ccm Petroläther (40—60°) gelöst und 5-mal mit je 5 ccm einer 50-proc. wäßrigen Silbernitratlösung mehrere Minuten lang geschüttelt. Die vereinigten Silbersalz-Extrakte werden mit so viel gesättigter NaCl-Lösung versetzt, daß gerade kein Silberchlorid mehr ausfällt.

Man saugt ab, kocht das AgCl mehrmals mit wenig Petroläther (50—60°) aus und extrahiert das Filtrat ebenfalls mit Petroläther. Beide Auszüge werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Petroläther i. V. abdestilliert. Das zurückbleibende Carbinol destilliert man aus einem Mikrokolben bei 0,3 mm Hg ab. Ausbeute 0,5 g; Sdp. 66—67°/0,3; n_D^{25} 1,5304.

$C_{10}H_{14}O$ (150,2)	Ber.	C 79,95	H 9,39	F 3,00+1,00
	Gef.	» 79,90, 79,96	» 9,49, 9,40	» 4,14

Umsetzung von β-Säureester mit Phenylmagnesiumbromid

Zu der aus 11,3 g Magnesium und 73 g Brombenzol in 380 ccm abs. Äther bereiteten 25-proc. Grignard-Lösung wird nach Kühlung auf —15° 11,6 g β-Methylester in 50 ccm Äther im Verlauf einer Stunde unter Rühren und Einleiten von Stickstoff hinzugetropft. Man läßt nach Zugabe des Esters noch 4 Stunden bei —15° rühren und zersetzt dann das Reaktionsgemisch mit einer stark gekühlten Lösung von 98 g Ammoniumchlorid in 400 ccm Wasser. Die Zugabe des ersten Viertels der Ammoniumchlorid-Lösung muß sehr vorsichtig und langsam erfolgen. Nachdem alles Magnesiumhydroxyd in Lösung gegangen ist, wird die Aufarbeitung schnell und unter N_2 ausgeführt. Man trennt die ätherische, leicht gelb gefärbte Schicht ab, wäscht sie 5-mal mit je 150 ccm H_2O, trocknet kurz mit Natriumsulfat und zieht nach dem Filtrieren den Äther i. V. ab. Es bleiben etwa 21 g hellgelbes, dickflüssiges Öl zurück, aus dem im Hochvakuum zunächst die destillierbaren Anteile abgetrieben werden. Diese (etwa 6,5 g) enthalten neben den eigentlichen Reaktionsprodukten noch Diphenyl und Brombenzol; im Destillationskolben bleiben 13,5 g eines festen, braunen Polymerisates zurück. Bei einer zweiten Destillation erhält man 3 Fraktionen und eine braunen, verharzten Rückstand. Die mittlere Fraktion zwischen 70—90°/0,35 besteht ausschließlich aus Diphenyl und wird verworfen, während die beiden anderen nochmals vereinigt werden. Bei 54—56°/0,35 destilliert β-Cycloheptatrienyl-carbinol (VII) mit etwas ansteigendem Brechungsindex von 1,5495 auf 1,5511. Hieraus wurde durch nochmalige Destillation i. V. 1,0 g reines Carbinol erhalten. n_D^{27} 1,5503.

$C_8H_{10}O$ (122,2)	Ber.	C 78,65	H 8,25	F 3,00
	Gef.	» 78,69, 78,92	» 8,30, 8,30	» 3,05

Die zweite Fraktion (Sdp. 109—110°/ 0,35) kristallisiert zum überwiegenden Teil in der gekühlten Vorlage (n_D^{27} 1,5599 bis 1,5590). Die Kristalle, Phenyl-cyclo-heptatrien-carbonsäure-methylester (XII), werden abgesaugt und schmelzen nach Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 47,5—48°. Ausbeute 2,5 g.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228,3)	Ber.	C 78,92	H 7,06	F 2,00
	Gef.	» 78,88	» 7,17	» 2,11

Umsetzung von β-Säuremethylester mit Lithium-phenyl

Zu 4,63 g Lithium — bandförmig gepreßt und klein geschnitten — in 75 ccm abs. Äther werden unter Rühren und Einleiten von N_2 60 g Brombenzol (15-proc. Überschuß) in 60 ccm abs. Äther langsam hinzugetropft. Zu der schmutzig-grünen Lithiumphenyl-Lösung wird nach Abkühlung auf —20° innerhalb einer Stunde 10 g β-Ester in 25 ccm Äther langsam hinzugetropft und noch weitere 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird mit etwas mehr als der berechneten Menge H_2O zersetzt, rasch filtriert und bis zur Neutralreaktion mit je 100 ccm Wasser gewaschen. Der getrockneten und

filtrierten ätherischen Lösung entzieht man den Äther i. V., wobei 20 g rotbraunes, hochviskoses Öl zurückbleiben. Aus ihm lassen sich im Hochvakuum 3,0 g einer ungefärbten Flüssigkeit, die auch noch Diphenyl enthält, abtreiben, während die Hauptmenge (14,2 g) als rotbraunes, sehr hartes Harz im Destillationskolben zurückbleibt. Man entfernt aus dem erhaltenen Destillat durch vorsichtiges Erhitzen zunächst das Diphenyl und destilliert dann das β-Cycloheptatrienyl-phenyl-keton (XIV) als gelbstichiges, leicht viskoses Öl (1,1 g) über. Sdp. 97—99°/0,33; n_D^{28} 1,6009.

$C_{14}H_{12}O$ (196,3)	Ber.	C 85,68	H 6,11	F 3,00
	Gef.	» 85,66	» 5,90	» 3,27

Die katalytische Hydrierung wurde in Cyclohexan-Eisessig (1:1) mit Pd-Kohle (10-proc) ausgeführt.

γ-Cycloheptatrienyl-carbinol (XVII)

10 g γ-Methylester werden mit 1,4 g $LiAlH_4$ in 150 ccm abs. Äther bei einer Temperatur zwischen —10° und —5° nach der für die Darstellung der entsprechenden β-Verbindungen gegebenen Vorschrift reduziert. Das γ-Cycloheptatrienyl-carbinol ist ein schwach gelb gefärbtes viskoses Öl vom Sdp. 74 bis 75°/2. Ausbeute 4,5 g (49,5% d. Th.), n_D^{25} 1,5439, D_{32}^4 1,0311.

$C_8H_{10}O$ (122,2)	Ber.	C 78,65	H 8,25	F 3,00
	Gef.	» 78,63, 78,70	» 8,87, 8,72	» 2,80

γ-Cycloheptatrienyl-dimethyl-carbinol (XVIII)

Aus 4 g Magnesium-Spänen, 26 g Methyljodid und 120 ccm abs. Äther wird eine 25-proc. Methylmagnesiumjodid-Lösung bereitet. Zu ihr tropft man unter Rühren bei —20° bis —22° 5 g γ-Methylester in 20 ccm Äther im Verlauf von 30 Min. hinzu und rührt anschließend noch 3—4 Stunden bei der angegebenen Temperatur. Die gesamte Reaktion wird unter Reinstickstoff durchgeführt. Man zersetzt das Additionsprodukt mit 35 g NH_4Cl in 140 ccm H_2O ebenfalls bei —20° und arbeitet dann, wie schon früher beschrieben, schnell auf. Das erhaltene hellgelbe Rohprodukt (5 g) wird sofort i. V. destilliert, wobei man durch die Siedekapillare Stickstoff ansaugen läßt. Das tertiäre Carbinol, ein schwach gelb gefärbtes Öl, siedet bei 94—95°/9 (4,5 g, 90% d. Th.), n_D^{26} 1,5281. Da es äußerst leicht veränderlich ist, muß es sofort in Vakuumampullen eingeschmolzen werden, die man im Dunkeln und in der Kälte aufbewahrt.

$C_{10}H_{14}O$ (150,2)	Ber.	C 79,95	H 9,39	F 3,00
	Gef.	» 79,04	» 9,16	» 2,76

Bei der katalytischen Hydrierung in Cyclohexan mit PtO_2 werden 3 Mol H_2 sehr schnell aufgenommen. Die tertiäre Hydroxylgruppe wird abhydriert, wenn man in Cyclohexan-Eisessig (1:1) arbeitet.

Umsetzung
von γ-Säure-methylester mit Phenylmagnesiumbromid

Zu der aus 6,7 g Magnesium-Spänen und 53 g Brombenzol in 215 ccm abs. Äther bereiteten Grignard-Lösung tropft man unter Rühren, in Stickstoffatmosphäre und bei —20° 7 g γ-Ester in 25 ccm Äther langsam hinzu. Nach 5-stündigem Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 58 g NH_4Cl in 230 ccm H_2O zersetzt, die gebildeten Schichten getrennt und die ätherische Lösung wie üblich aufgearbeitet. Das rohe Reaktionsprodukt, ein dickflüssiges, gelbbraunes Öl,

läßt sich durch Hochvakuumdestillation in 2,6 g destillierbaren Anteil und 9,5 g Polymerisat unterteilen. Ersteres wird durch eine zweite Destillation von dem Gehalt an Brombenzol und Diphenyl befreit; der Phenyl-cycloheptadien-carbonsäure-methylester (XX) destilliert bei 111—113°/0,34 als ein hellgelbes, viskoses Öl, das sich sehr schnell an der Luft unter Verharzung verändert. Ausbeute 1,9 g d. s. 14% des Gesamt-Reaktionsproduktes, n_D^{26} 1,5709.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228,3)	Ber.	C 78,92	H 7,06	*F* 2,00
	Gef.	» 80,39, 80,38	» 7,11, 7,10	» 2,20

Bei der katalytischen Hydrierung in Cyclohexan-Eisessig (1:1) wird schnell die den 2 aliphatischen Doppelbindungen äquivalente Menge H_2 aufgenommen.

Umsetzung des γ-Säuremethylesters mit Phenyl-lithium

5,3 g feingeschnittenes Lithium-Band werden mit 74 g Brombenzol in 200 ccm Äther in Stickstoffatmosphäre und unter Rühren zu einer 30-proc. ätherischen Phenyllithium-Lösung umgesetzt. Diese wird auf —23° gekühlt und mit einer Lösung von 9,5 g γ-Ester in 50 ccm Äther tropfenweise versetzt. Nach 3-stündigem Rühren wird, wie früher beschrieben, aufgearbeitet; aus dem gelbbraunen bis braunen Rohprodukt werden die flüchtigen Anteile im Hochvakuum abgetrieben. Diese Operation muß nochmals wiederholt werden, ehe eine Feindestillation erfolgen kann. Bei letzterer wird zunächst Brombenzol und Diphenyl abfraktioniert, dann das mit dem Sdp. 107—109°/0,35 übergehende hellgelb gefärbte γ-Cycloheptatrienylphenylketon (XXI) aufgefangen. Ausbeute 2,3 g, 13% des Reaktionsproduktes, n_D^{30} 1,5932.

$C_{14}H_{12}O$ (196,3)	Ber.	C 85,68	H 6,11	*F* 3,00
	Gef.	» 85,90, 85,80	» 6,23, 6,28	» 2,80

Bei der katalytischen Hydrierung in Cyclohexan-Eisessig (1:1) mit Pd-Kohle-Katalysator werden nur die 3 aliphatischen Doppelbindungen des Ketons hydriert.

Umsetzung von α-Säure-methylester mit $LiAlH_4$

Zu einer Suspension von 1,5 g $LiAlH_4$ in 160 ccm abs. Äther wurden bei —15° unter Rühren 10,4 g α-Ester in 60 ccm Äther langsam hinzugetropft. Nach 3-stündigem Rühren wurden 5 ccm Wasser hinzugesetzt, die Lösung wird in der bekannten Weise aufgearbeitet. Nach Abziehen des Äthers i. V. hinterblieben 9 g eines gelben, klebrigen Öles. Bei der Destillation i. V. wurden 4,9 g fast reiner α-Säuremethylester vom Sdp. 59°/1 zurückerhalten, der nach Verseifung mit methylalkoholischer Natronlauge 3,5 g α-Säure vom Schmp. 70,5—71° ergab. Im Kolben verblieben 4 g einer dunkelbraunen nicht laufenden Schmiere.

α-Cycloheptatrienyl-dimethyl-carbinol (XXIV)

Aus 8 g Magnesium-Spänen und 52 g Methyljodid in 240 ccm Äther wird eine 25-proc. Grignard-Lösung bereitet. Zu ihr tropft man bei —20° unter Rühren und Einleiten von N_2 10 g α-Methylester in 40 ccm Äther. Nach 4—5-stündigem Rühren bei —20° wird mit 70 g Ammonchlorid in 285 ccm H_2O sehr vorsichtig zersetzt und die ätherische Schicht abgetrennt. Man wäscht sie 4—5-mal mit je 100 ccm Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, filtriert und zieht den Äther i. V. ab. Es bleiben 10 g goldgelbes, viskoses Öl zurück, aus dem sich unter Zurücklassung von 4,9 g braunem Harz eine farblose, eukalyptusartig riechende Flüssigkeit abdestillieren läßt. Durch nochmalige Destillation wurden 4,1 g tertiäres Carbinol (XXIV) vom Sdp. 95—98°/10 erhalten. n_D^{28} 1,5256. Farblose,

ölige Flüssigkeit, die in Vakuumampullen aufbewahrt werden muß. Das Carbinol erstarrt im Kühlschrank zu weißen Kristallen, die schon unterhalb 10° wieder schmelzen. Infolge seiner extremen Luftempfindlichkeit lieferte nur eine Mittelfraktion stimmende Analysen. — Bei der katalytischen Hydrierung in Cyclohexan-Eisessig (1:1) mit PtO_2 werden sowohl die 3 Doppelbindungen als auch die tertiäre Hydroxylgruppe aushydriert.

$C_{10}H_{14}O$ (150,2)	Ber.	C 79,95	H 9,39	F 3,00+1,00
	Gef.	» 80,00, 79,89	» 9,58, 9,51	» 3,78

1-Phenyl-cycloheptatrien-(2,4,6)-carbonsäure-(1)-methylester (XXV)

a) Aus 6,4 g Magnesium-Spänen, 46 g Brombenzol und 180 ccm abs. Äther wird eine 25-proc. Grignard-Lösung bereitet. Nach Abkühlung auf —22° und Füllung der Apparatur mit N_2 werden unter kräftigem Rühren 8 g α-Methylester in 35 ccm abs. Äther innerhalb einer Stunde hinzugetropft. Man läßt die Lösung noch 3 Stunden bei der bezeichneten Temperatur rühren und zersetzt sehr langsam mit 56,5 g NH_4Cl in 230 ccm Wasser. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 15 g gelbes Rohprodukt, das zu 76% aus destillierbarer Substanz besteht. Bei der Fraktionierung des Rohdestillates erhält man zunächst einen nicht unbeträchtlichen Vorlauf an Brombenzol und etwas Diphenyl. Bei 118—120°/0,8 destillierten dann ohne Rückstand 7,5 g (64% d. Th.) der Verbindung XXV als farbloses, dickflüssiges, sehr luftempfindliches Öl. $n_D^{24,5}$ 1,5773.

$C_{15}H_{14}O_2$ (226,3)	Ber.	C 79,70	H 6,24	F 3,00
	Gef.	» 78,72	» 7,02	» 3,05

b) Aus 4,5 g Lithium-Band, 64 g Brombenzol und 110 ccm abs. Äther wurde in einer mit N_2 gefüllten Apparatur die Phenyl-lithium-Lösung hergestellt. Zu der auf —22° gekühlten Lösung setzt man unter N_2 8 g α-Ester in 40 ccm abs. Äther im Verlauf einer Stunde hinzu und rührt anschließend nach 2 Stunden bei —22°. Bei der Zugabe des Esters tritt eine kräftige, orangerote Färbung auf, die im Laufe der Reaktion etwas verblaßt. Nach vorsichtiger Zersetzung mit Wasser wird die Aufarbeitung wie bei den früher beschriebenen Lithium-Reaktionen vorgenommen. Aus dem erhaltenen Rohprodukt werden zunächst wieder die destillierbaren Anteile entfernt, wobei 8,4 g stark polymerisiertes, braunes Produkt zurückbleibt, das in der Kälte ein splitterndes Harz bildet. Das hellgelb gefärbte Öl wird fraktioniert. Bei 118—119°/0,8 destillieren dann 3,0 g (25% d. Th.) von XXV. n_D^{26} 1,5776.

$C_{15}H_{14}O_2$ (226,3)	Ber.	C 79,70	H 6,24	F 3,00
	Gef.	» 79,01	» 7,03	» 3,14

Bei der katalytischen Hydrierung mit PtO_2 in Cyclohexan werden nur die aliphatischen 3 Doppelbindungen schnell hydriert.

1-Isopropenyl-cycloheptatrien-(1,3,6) (X)

Aus 10 g β-Ester wird mit Methylmagnesiumjodid bei 30°, wie weiter oben beschrieben, das Gemisch aus β-Cycloheptatrienyl-dimethyl-carbinol und X bereitet und zur Entfernung des tertiären Alkohols 3-mal über je 1 g Natrium-Schnitzel destilliert, wobei das Carbinolat im Destillationskolben zurückbleibt. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff (X) ist eine gelbliche, leicht bewegliche, terpenartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 73—74°/12,5; n_D^{28} 1,5457. Ausbeute 1,3 g.

$C_{10}H_{12}$ (132,2)	Ber.	C 90,84	H 9,16	F 4,00
	Gef.	» 90,66	» 9,89	» 4,15

Ozonisation. In die Lösung von 1,1 g Kohlenwasserstoff in 30 ccm Eisessig wurde während $3^1/_2$ Stunden die berechnete Menge Ozon geleitet (0,01 Äq. Ozon pro Stunde). Das gebildete Ozonid wurde durch Zugabe von Raney-Nickel und anschließender Verdünnung mit dem doppelten Volumen Wasser zersetzt, das Wasser abdestilliert und die ersten 50 ccm in 5 Fraktionen zu je 10 ccm unterteilt. Auf Zusatz einer gesättigten wäßrigen Lösung von p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid fiel aus den mittleren drei Fraktionen ein gelber, kristalliner Niederschlag aus, der als das p-Nitrophenyl-hydrazon des Formaldehyds identifiziert wurde. Schmp. 184° (nach Umkristallisieren aus Benzol). Der Mischschmp. mit einem aus Formalinlösung dargestellten Präparat ergab keine Depression. Ausbeute 0,49 g, 35% d. Th.

1-Isopropenyl-cycloheptatrien-(1,3,5) wurde aus 7,1 g γ-Ester in analoger Weise zu dem aus β-Ester erhaltenen synthetisiert. Ausbeute 1,5 g (24% d. Th.), Sdp. 73,5—73,7°/12,5, n_D^{26} 1,5554.

$C_{10}H_{12}$ (132,2)	Ber.	C 90,84	H 9,16	F 4,00
	Gef.	» 90,97, 90,98	» 9,33, 9,35	» 3,83

Bei der Ozonisation wurden aus 1,2 g Kohlenwasserstoff 0,55 g als p-Nitrophenyl-hydrazon gefällter Formaldehyd erhalten (37% d. Th.). Schmp. und Mischschmp. 184—185°.

1,3-Dimethyl-4,5-benzocycloheptatrien-1,4,6 (XXVIII)

0,73 g Benzo-cyclo-heptatrienon (XVII) in 50 ccm Toluol werden unter N_2 mit 7 ccm einer aus 4,8 g Mg und 28,4 g Methyljodid in 100 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung versetzt und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der nach Zersetzen mit Eiswasser und konz. HCl, Waschen mit SO_2-haltigem Wasser und Abdestillieren des Toluols verbleibende Rückstand ergab nach 2-maliger Destillation i. V.[18]) 0,42 g (58% d. Th.) Kohlenwasserstoff (XXVIII) als farbloses Öl vom Sdp. 125°/12; n_D^{20} 1,5889, D_{20}^4 1,005.

$C_{13}H_{14}$ (170,2)	Ber.	C 91,71	H 8,29
	Gef.	» 91,68	» 8,30

Der Kohlenwasserstoff entfärbt sofort Brom in Eisessig.

Maleinsäure-anhydrid-Addukt. 0,22 g XXVIII wurden mit 0,22 Maleinsäureanhydrid i. V. eingeschmolzen, 15 Stunden auf 100° erhitzt; das Reaktionsgemisch wurde i. V. destilliert. Nach einem beträchtlichen Vorlauf an nicht umgesetztem Ausgangsmaterial geht das Addukt bei 220—230°/12 als zähes Öl über, das beim Anreiben mit Äther kristallisiert. Aus Äther umkristallisiert, wurden 50 mg rechteckige Plättchen vom Schmp. 148° erhalten.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268,3)	Ber.	C 76,08	H 6,01
	Gef.	» 76,01	» 5,82

3-Methyl-4,5-benzocycloheptadien-4,6-on-carbonsäure-2 (XXXIII). 5 g Magnesium wurden mit etwas Äther übergossen und unter Eiskühlung und gutem Rühren langsam mit 29 g Methyljodid in 75 ccm Äther gelöst. Unter weiterer Kühlung wurden zu der Lösung 5 g Benzo-cycloheptatrienon-monocarbonsäure (XXXI) allmählich zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Unter gutem Rühren und Kühlen wurde eine Stunde

[18]) Diese und die folgenden Vakuumdestillationen wurden aus dem Kugelrohr gemacht, die angegebene Siedetemperatur ist die Badtemperatur.

lang trockenes Ammoniak eingeleitet, mit Eiswasser zersetzt und mit etwa 70 ccm konz. Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und der Äther zur Entfernung von etwas Jod mit schwefeldioxydhaltigem Wasser gewaschen. Beim Durchschütteln des Äthers mit Sodalösung ging die Säure als Natriumsalz in die wäßrige Phase und wurde daraus durch Ansäuern gefällt. Ausbeute 3 g, 70% d. Th., Nadeln aus Äther, Zersp. 90°, auch bei Zimmertemperatur schon langsame Zersetzung, daher nicht rein darstellbar. Mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung violette Färbung.

3-Methyl-4,5-benzo-cycloheptadien-4,6-on-1 (XXXIV). Beim Erhitzen von 3 g der Säure XXXIII im siedenden Wasserbad entwickelte sich Kohlendioxyd, das durch Einleiten in Barytwasser nachgewiesen wurde. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert und der Ätherrückstand bei 12 mm destilliert. Bei etwa 160° ging XXXIV als gelbliches Öl über. Entfärbt langsam Brom in Eisessig. Ausbeute 2,2 g, 90% d. Th. n_D^{20} 1,6086, D_{20}^4 1,082.

$C_{12}H_{12}O$ (172,2) Ber. C 83,68 H 7,03
Gef. » 83,72 » 7,05

Semicarbazon von XXXIV. In üblicher Weise dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Stäbchen vom Schmp. 186—187°.

$C_{13}H_{15}ON_3$ (229,3) Ber. N 18,33 Gef. N 18,38

Umsetzung von XXXIV mit Methyl-magnesiumjodid. 0,5 g Keton (XXXIV) wurden in Äther mit einer aus 0,4 g Magnesium und 2,4 g Methyljodid bereiteten Grignard-Lösung umgesetzt. Nach einer Stunde wurde durch Einleiten von Ammoniak zersetzt, mit 25 ccm Eiswasser und 10 ccm konz. Salzsäure wurden die Magnesiumsalze gelöst usw. Nach einer Wasserdampfdestillation wurde i. V. destilliert, wobei 0,4 g von XXVIII (80% d. Th.) vom Sdp. 125°/12 erhalten werden. n_D^{20} 1,5889, D_{20}^4 1,003.

Der Kohlenwasserstoff wurde durch sein Maleinsäureanhydrid-Addukt vom Schmp. 148° mit dem direkt aus Benzocycloheptatrienon dargestellten Präparat identifiziert.

3-Benzyl-4,5-benzocycloheptadien-4,6-on-1-carbonsäure-2 (XXXV). 2 g der Säure XXXI wurden mit einer aus 2 g Magnesium und 10,5 g Benzylchlorid hergestellten ätherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die Ketosäure XXXV mit Sodalösung aus dem Äther ausgeschüttelt. Die mit verd. Salzsäure ausgefällte Säure schied sich zunächst ölig ab und wurde dann fest. Ausbeute 2,14 g, 73% d. Th., Zersp. 110°, langsame Zersetzung schon bei Zimmertemperatur, daher nicht rein darstellbar. In alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ rotbraune Färbung.

3-Benzyl-4,5-benzocycloheptadien-4,6-on-1 (XXXVI). 1,85 g Säure XXXV wurden in einem Ölbad auf 110° erhitzt, nach Beendigung der CO_2-Entwicklung wurde das ölige Produkt mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und der Ätherrückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 220°/12 destillierte das Reaktionsprodukt als gelbliches syrupöses Öl über (0,95 g), das durch Wasserdampfdestillation gereinigt wurde. Sdp. 220°/12. Bei Zimmertemperatur erstarrte das Destillat. Schmp. 48°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther.

Semicarbazon. Das zunächst schmierig ausfallende Produkt wird durch Umkristallisieren aus CCl_4 und dann noch mehrfach aus Alkohol gereinigt. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 191—193°.

$C_{19}H_{19}ON_3$ (305,4) Ber. N 13,76 Gef. N 14,36

4,5-Benzo-cycloheptatrien-2,4,6-on-1-carbonsäure-2-äthylester (XXXVII). 6 g der Säure XXXI wurden mit 10 ccm Thionylchlorid versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, der Rückstand mit 15 ccm abs. Alkohol versetzt und bis zum Beginn der Reaktion auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 6 g Kaliumcarbonat zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 Tage sich selbst überlassen. Nach dem Eingießen in Wasser wurde dann ausgeäthert, Äther und Alkohol wurden abdestilliert und der Rückstand wurde aus Äther umkristallisiert. Aus der wäßrigen Lösung wurde durch Ansäuern 1 g unveränderte Säure ausgefällt. Der Ester kristallisiert in ganz schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 74—75°. Ausbeute 4 g, 70% d. Th.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228,1)	Ber.	C 73,67	H 5,30
	Gef.	» 73,63	» 5,32

Umsetzung von Benzo-cycloheptatrienon-carbonsäure-äthylester mit Lithium-methyl und Methyl-magnesiumjodid

a) 0,2 g in kleine Schnitzel geschnittenes Lithium wurden unter N_2 durch Kochen mit 0,95 ccm Methyljodid in etwa 50 ccm abs. Äther gelöst. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde die Lösung von 0,7 g des Esters XXXVII in 30 ccm abs. Äther schnell zugegeben und das Reaktionsgemisch nach 5 Min. mit Eiswasser zersetzt. Dann wurde die ätherische Schicht abgetrennt, die wäßrige Lösung noch 2-mal ausgeäthert und der Äther mit Natriumthiosulfatlösung gut durchgeschüttelt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther bei 40° abdestilliert und der Rückstand (0,63 g) aus 5 ccm Benzol umkristallisiert. Dabei darf das Benzol nur kurz aufsieden, da sich bei längerer Temperaturerhöhung beim Erkalten keine Kristalle mehr abscheiden, sondern erst beim völligen Abdestillieren des Benzols ein in organischen Lösungsmitteln leicht lösliches glasiges Zersetzungsprodukt zurückbleibt, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. 0,48 g (60% d. Th.) rein weiße zu Büscheln angeordnete Nadeln aus Benzol (XXXVIII oder XXXIX), Schmp. 149—152°, bildet kein Semicarbazon. Auffällig ist die große Säureempfindlichkeit, bereits kurzes Aufkochen mit einer 1-proc. Oxalsäurelösung in Methanol zersetzt die Verbindung unter Bildung eines amorphen weißen Körpers, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{15}H_{18}O_2$ (230,3)	Ber.	C 78,23	H 7,88	F 1,00
	Gef.	» 77,91	» 7,52	» 1,09

b) 0,3 g des Esters (XXXVII) wurden in 20 ccm abs. Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumchlorid aus 0,2 g Magnesium unter Eiskühlung langsam versetzt. Nach einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch in eine Mischung von Ammoniumchlorid und Eis gegossen, ausgeäthert usw. Es wurden aus Benzol umkristallisiert 0,11 g (32,5% d. Th.) Kristalle erhalten. Durch Mischschmp. (149—152°), Kristallform und die Empfindlichkeit gegen Säuren und Temperaturerhöhung wurde der Stoff mit dem oben erhaltenen identifiziert.

Über stereoisomere 2,2′-Diamino-bisdiphenylen-äthylene*)

Von *Richard Kuhn, Heinrich Zahn* und *Karl Ludwig Scholler*

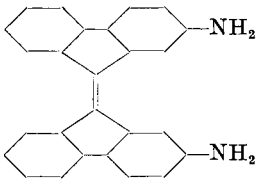
(Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie)

(Eingelaufen am 24. Mai 1953)

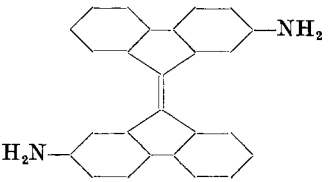
(Mit 9 Figuren im Text)

Vom Bis-diphenylen-äthylen (Difluorenyliden), dem Graebeschen Kohlenwasserstoff, kann man sich *cis-trans*-isomere Disubstitutionsprodukte, z. B. I und II, abgeleitet denken.

(I)



(II)



Diese Erwartung knüpft sich an die durch Fourier-analyse[1]) gewonnene Erkenntnis, daß das Bis-diphenylen-äthylen im Kristallgitter nahezu eben gebaut ist.

Isomerien der angeführten Art konnten noch nicht verwirklicht werden. P. Valette[2]) hat *cis-trans*-isomere 2,3-Diphenyl-1,1′-bis-indenylidene erhalten und E. D. Bergmann[3]) raumisomere 2-Nitro- und 2-Brom-p-nitrobenzyliden-fluorene beschrieben. 2,2′-Difluor-[4]) und 2,2′-Dibrom-bis-diphenylen-äthylen[5]) sind aber nur in einer

*) Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen. X; IX. Mitteilung, Liebigs Ann. Chem. **475**, 131 (1929).

[1]) C. P. Fenimore, Acta crystallogr. [London] **1**, 295 (1948).

[2]) A. Etienne u. P. Valette, Bull. Soc. chim. France, Documentat. [5] **18**, 17 (1951); P. Valette, C. r. **232**, 1494 (1952/I); P. Valette, Ann. Chimie [12] **7**, 537 (1952).

[3]) E. D. Bergmann u. E. Fischer, Bull. Soc. chim. France, Documentat. [5] **17**, 1084 (1950); E. D. Bergmann, E. Fischer u. Y. Hirshberg, Bull. Soc. chim. France, Documentat. [5] **17**, 1103 (1950); E. Fischer u. E. D. Bergmann, Bull. Res. Council Israel **1**, 136 (1951).

[4]) E. Bergmann, J. chem. Soc. [London] **1935**, 987.

[5]) E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirshberg, D. Lavie, E. Loewenthal u. B. Pullman, Bull. Soc. chim. France, Documentat. [5] **19**, 81 (1952).

Form erhalten worden. Dasselbe gilt für die 2,2'-Dinitroverbindung[6]). Die von E. K. Weisburger[7]) beschriebenen Präparate von 2,2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen bestehen, wie im Versuchsteil gezeigt werden wird, im wesentlichen aus ein und demselben Isomeren.

Das aus 2-Nitro-9-brom-fluoren mit alkoholischer Kalilauge erhältliche 2,2'-Dinitro-bis-diphenylen-äthylen ist ein Gemisch etwa gleicher Teile von *cis*- und *trans*-Form, das sich durch Chromatographie der Chlorbenzol-lösung an Aluminiumoxyd in seine Komponenten zerlegen läßt. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden orangeroten Zonen sind sehr verschieden: $R_s = 0{,}3$ und 0,7. Diese Trennung wurde wegen der geringen Löslichkeit des Dinitrokörpers vorerst nicht in größerem Maßstabe durchgeführt.

Für die präparative Hydrierung des Gemisches der Dinitroverbindungen diente Raney-Nickel in Essigester. Dabei wird die zentrale Doppelbindung praktisch nicht angegriffen und ein Gemisch etwa gleicher Teile der Basen I und II erhalten, über deren Trennung und Eigenschaften hier berichtet werden soll. Da eine zweifelsfreie Zuordnung der *cis*- und *trans*-Formel noch nicht möglich ist, werden die beiden 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylene als Base A und Base B bezeichnet.

Beide Basen kristallisieren schön. Sie unterscheiden sich in charakteristischer Weise durch ihre Neigung, Kristall-lösungsmittel in stöchiometrischen Mengen festzuhalten. Im Sichtbaren, im Ultraviolett und im Ultrarot zeigen A und B keine die Meßgenauigkeit überschreitenden Unterschiede im Absorptionsspektrum. Chromatographisch lassen sie sich jedoch leicht trennen. Auf diese Art war es möglich, die Umwandlungs-geschwindigkeiten der beiden Basen ineinander bei verschiedenen Temperaturen zu messen und daraus die Aktivierungsenergie zu 25 kcal/Mol und den Häufigkeitsfaktor zu $1{,}2 \cdot 10^{13}\ \mathrm{sec}^{-1}$ zu berechnen.

Base A

Löst man das Gemisch der Basen in Chlorbenzol und setzt eine alkohol. Lösung von d-Camphersulfosäure zu, dann kristallisiert das Camphersulfonat der Base A aus. Man zerlegt das Salz durch Schütteln mit Sodalösung und Chloroform oder Äther. Um Reste der B-Base abzutrennen, läßt man die Lösung in Tetrahydrofuran durch hochaktives Aluminiumoxyd laufen; B wird sehr viel stärker

[6]) E. Bergmann, H. Hoffmann u. D. Winter, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 46 (1933).

[7]) E. K. Weisburger, J. H. Weisburger u. F. E. Ray, J. org. Chemistry **14**, 488 (1949).

als A festgehalten. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten beträgt unter den angegebenen Bedingungen A:B = 20:1.

Die Base A kristallisiert aus Tetrahydrofuran+Benzin in nahezu schwarzen Stäbchen mit metallischem Oberflächenglanz. Im durchfallenden Licht (Mikroskop mit Sonne beleuchtet) erscheinen sie weinrot. Diese Kristalle enthalten 1 Mol Tetrahydrofuran, das erst beim Schmp. 155—160° abgegeben wird. Beim Schmelzen geht die Base A in ein Gleichgewichtsgemisch etwa gleicher Teile von A und B über.

Aus Chloroform kristallisiert die Base A mit 1 Mol Kristallchloroform, aus Äther mit etwa 1 Mol Kristalläther. Auch Tetrachlorkohlenstoff wird festgehalten. Die Temperaturen, bei denen die verschiedenen Kristall-lösungsmittel von der Base A unter Aufblähen (Aufschäumen unter Hinterlassung eines festen Schaumes) abgegeben werden, wurden auf der Heizbank nach Kofler bestimmt:

Äther	76— 80°	Frei von Kristall-lösungsmittel konnte die Base A in kristallisierter Form nicht erhalten werden.
Chloroform	99—104°	
Tetrachlorkohlenstoff . . .	112—114°	
Tetrahydrofuran	152—154°	

In amorpher Form kann man A frei von Kristall-lösungsmittel zur Analyse bringen, wenn man die aus Äther kristallisierte Substanz auf 100° erhitzt. Dabei lagern sich allerdings etwa 10% in die Base B um.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen des mit 1 Mol Tetrahydrofuran und mit 1 Mol Chloroform kristallisierenden 2,2′-Diaminobis-diphenylen-äthylens A sind sehr ähnlich und vom Diagramm der Verbindung mit Kristalläther wesentlich verschieden (Fig. 1).

Debye-Scherrer-Diagramme

Fig. 1
Base A
a) mit Kristall-Tetrahydrofuran
b) mit Kristall-Chloroform
c) mit Kristall-Äther

Fig. 2
Base B
a) ohne Kristall-Lösungsmittel
b) mit Kristall-Aceton

Fig. 6
2,2′-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen A u. B mit Kristall-Eisessig
a) Isomeres A
b) Isomeres B

Die Base A ist der schneller wandernden Komponenten des 2,2'-Dinitrokörpers zuzuordnen, aus der sie durch katalytische Hydrierung entsteht.

Base B

Aus der Mutterlauge des Camphersulfonats der Base A scheidet man durch viel Benzin die rohe B-Base zunächst als Campher-sulfonat aus. Dieses wird durch Schütteln mit Sodalösung und Äther oder Chloroform zerlegt. Die Lösung der B-Base in Chlorbenzol versetzt man mit einer alkohol. Lösung von p-Toluolsulfosäure, worauf das p-Toluolsulfonat B auskristallisiert. Die daraus in Freiheit gesetzte Base B, die z. B. noch 8% A enthält, läßt sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd oder durch nochmalige Kristallisation über das p-Toluolsulfonat weiter reinigen. Die besten so erhaltenen Präparate enthielten noch 3% A.

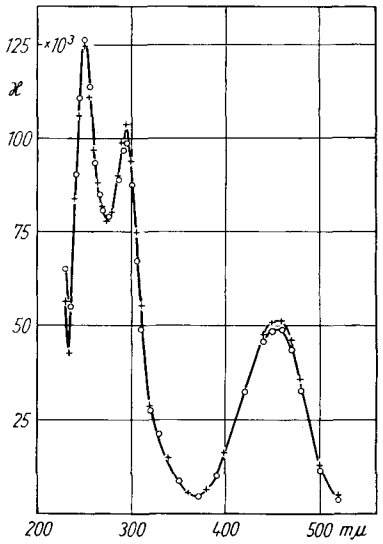


Fig. 3
Absorptionsspektren von 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A (+) und B (○) in Alkohol (94-proc.)

Von präparativer Bedeutung für die Gewinnung von B ist, daß sich das Toluolsulfonat A beim Erhitzen auf 80—90° zu etwa 95% in das Toluolsulfonat B umlagert.

Die Base B kristallisiert aus Chloroform bzw. Äther+Benzin in nahezu schwarzen Stäbchen, die im Gegensatz zu A frei von Kristall-lösungsmittel sind. Auch Essigester geht nicht in die Kristalle ein, wohl aber Aceton, das bei 120—130° abgegeben wird. Der Schmp. der Base B liegt bei 208—210° unter teilweiser Umlagerung in die Base A. Die Debye-Scherrer-Diagramme von 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen B ohne Kristall-Lösungsmittel bzw. mit Kristall-Aceton sind nahezu identisch (Fig. 2); von den Aufnahmen der Base A (Fig. 1) dagegen unterscheiden sie sich stark. Die Base B leitet sich von der langsamer wandernden Komponente des 2,2'-Dinitrokörpers ab; sie entsteht aus dieser durch katalytische Hydrierung.

Löslichkeit. In 12 Lösungsmitteln wurden die Löslichkeiten von 2,2'-Diamino-bis-diphenylenäthylen A und B bei 2,5° bestimmt (Tab. 4). In 10 Lösungsmitteln war A leichter löslich als B. Der größte Unterschied ergab sich für Chlorbenzol, nämlich A : B = mehr

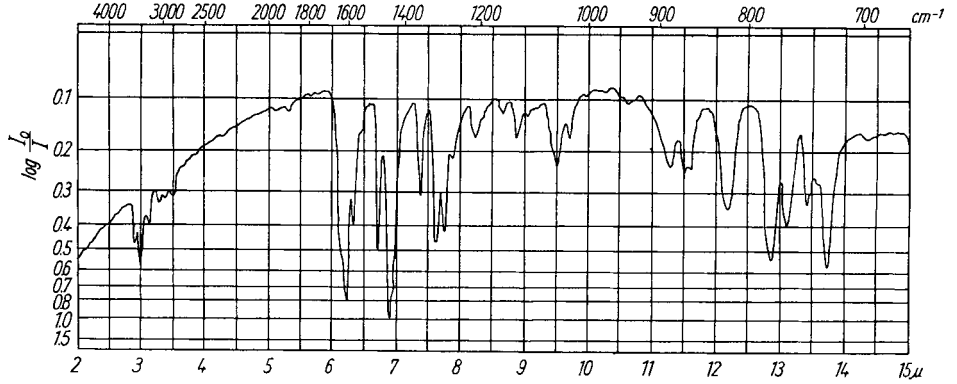


Fig. 4

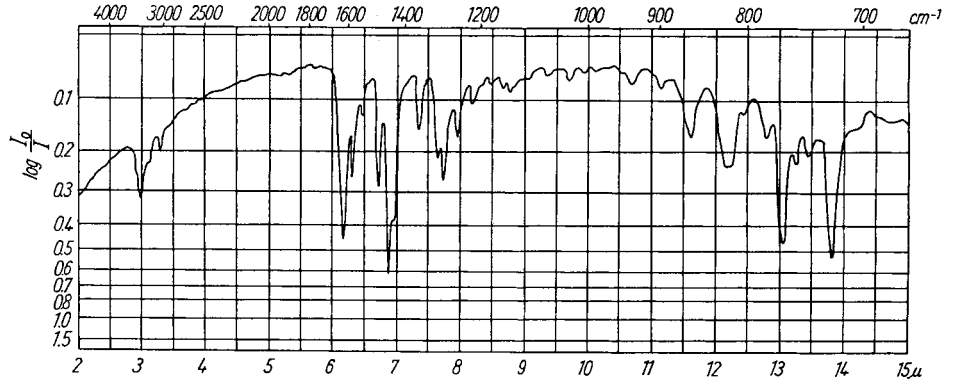


Fig. 5

Fig. 4 und 5
Ultrarotspektren von 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A (Fig. 4) und B (Fig. 5)

als 100 : 1. In Dioxan sind beide Formen sehr gut löslich. Das einzige Lösungsmittel, in dem A schlechter löslich war als B, ist Tetrahydrofuran: A = 6,0 und B = 10,0 g/100 ccm Lösung.

Absorptionsspektren. Im Sichtbaren und im Ultraviolett stimmen die Absorptionsbanden der Basen A und B überein (Fig. 3). Auch die Ultrarot-spektren (Fig. 4 u. 5) lassen kaum einen Unterschied erkennen.

Kühlt man Lösungen der Base A oder B in Äthanol mit flüssigem Stickstoff, so tritt keine Farbaufhellung ein; die Farbe vertieft sich eher ein klein wenig.

Thermische Umlagerung; Aktivierungsenergie

In Benzol verläuft die Umlagerung von Base A zum AB-Gleichgewicht als Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit, die bei 20° 3600 Min. und bei 80° 2,5 Min. beträgt. Als Geschwindigkeitskonstanten $k = k_A + k_B = 1/t \ln (a/a-x)$ fanden wir die in Tab. 1 angeführten Werte (Einzelmessungen vgl. Tab. 2).

k_A = k · %B im Gleichgewichtszustand
k_B = k · %A im Gleichgewichtszustand

$$K = \frac{k_A}{k_B} = \frac{\%B}{\%A} \qquad k = k_A + k_B = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Tab. 1. Konstanten der Umlagerungs-geschwindigkeiten in Benzol

Temp.	A → A + B $k \cdot 10^3$ (min^{-1})	B → A + B $k \cdot 10^3$ (min^{-1})
20°	0,19	0,18
40°	3,08	3,28
60°	32,6	32,7
80°	271	271

Man erkennt, daß die Reaktionskonstanten k für A → A + B und für B → A + B gut übereinstimmen, wie es die Theorie verlangt.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie A erfolgte nach der Gleichung

$$A = \frac{\log k_2 - \log k_1}{0{,}4343} \cdot R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

worin für k_1 und k_2 (genauer: k_{A_1} und k_{A_2} bzw. k_{B_1} und k_{B_2}) die den abs. Temperaturen T_1 und T_2 entsprechenden Reaktionskonstanten eingesetzt wurden, die sich für die Hin- und Rückreaktion ergaben. Beispiel für 40°: $k_A + k_B = 3{,}08 \cdot 10^{-3}$ (Tab. 1) und $k_B : k_A = 46:54$, daher $k_A = 1{,}66 \cdot 10^{-3}$ und $k_B = 1{,}42 \cdot 10^{-3}$. So findet man für die Umlagerung von Base A in B eine Aktivierungsenergie A von 24,5 kcal/Mol und für die Rückreaktion von Base B zu A den Wert 23,5 kcal/Mol, was innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt.

Aus der Gleichung $H = k_t \cdot e^{\frac{A}{RT}}$ ergibt sich der Häufigkeitsfaktor H. Beispiel für A → B bei 40°:

$$H(\text{sec}^{-1}) = \frac{1{,}66 \cdot 10^{-3}}{60} \, e^{\frac{24{,}6}{1{,}98 \cdot 10^{-3} \cdot 313}} = 5 \cdot 10^{12}$$

A → B:	25,5	kcal/Mol	für	20—40°	und	$2 \cdot 10^{13}$	sec^{-1}	für	20°
A → B:	24,6	»	»	»	40—60°	»	$5 \cdot 10^{12}$	sec^{-1}	»	40°
A → B:	23,8	»	»	»	60—80°	»	$1 \cdot 10^{12}$	sec^{-1}	»	60°
B → A:	26,0	»	»	»	20—40°	»	$4 \cdot 10^{13}$	sec^{-1}	»	20°
B → A:	23,5	»	»	»	40—60°	»	$7 \cdot 10^{11}$	sec^{-1}	»	40°
B → A:	24,7	»	»	»	60—80°	»	$5 \cdot 10^{12}$	sec^{-1}	»	60°

Die Gleichgewichtslagen, die ermittelt wurden, hängen von der Temperatur kaum ab:

bei 20°: 45% A und 55% B (Benzol)
» 40°: 46% A » 54% B (Benzol)
» 60°: 45% A » 55% B (Benzol)
» 80°: 47% A » 53% B (Benzol)
» 254°: 48% A » 52% B (siedendes Diphenyl)

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten

Base A bei 20°	t (min)	% A gef.	$\frac{a}{a-x}$	$k \cdot 10^3$	Base B bei 20°	t (min)	% B gef.	$\frac{a}{a-x}$	$k \cdot 10^3$
	480	92,8	1,09	0,180		1200	86,9	1,27	0,199
	1500	85,2	1,31	0,179		1500	85,7	1,32	0,183
	4170	68,9	2,28	0,198		4200	73,2	2,13	0,180
	5730	63,0	3,12	0,200		5760	68,9	2,70	0,173
	8580	56,3	5,38	0,205		6840	65,4	3,47	0,182
	11400	53,7	7,46	0,180		8640	61,7	4,99	0,188
$k\ 20°$ mittel $= 0{,}190 \cdot 10^{-3}$					$k\ 20°$ mittel $= 0{,}184 \cdot 10^{-3}$				
Gleichgewicht bei 20°: 47% A, 53% B									
bei 40°	60	88,9	1,19	2,90	bei 40°	60	88,4	1,22	3,44
	180	76,9	1,65	2,78		270	71,9	2,35	3,16
	315	64,9	2,70	3,16		330	68,0	3,00	3,34
	420	59,3	3,84	3,21		420	65,0	3,82	3,20
	600	54,4	6,07	3,01		600	59,5	7,64	3,38
	840	48,9	17,2	3,39		840	57,0	14,0	3,14
$k\ 40°$ mittel $= 3{,}08 \cdot 10^{-3}$					$k\ 40°$ mittel $= 3{,}28 \cdot 10^{-3}$				
Gleichgewicht bei 40°: 46% A, 54% B									
bei 60°	15	76,3	1,66	33,8	bei 60°	15	82,2	1,51	27,4
	33	62,2	3,02	33,6		30	71,5	2,48	30,3
	45	56,1	4,68	34,4		45	64,2	4,46	33,3
	60	51,6	7,88	34,4		60	59,7	8,66	36,0
	75	50,4	9,64	30,3		75	85,0	13,7	35,0
	90	48,9	13,3	28,8		90	56,9	20,5	34,2
$k\ 60°$ mittel $= 32{,}6 \cdot 10^{-3}$					$k\ 60°$ mittel $= 32{,}7 \cdot 10^{-3}$				
Gleichgewicht bei 60°: 45% A, 55% B									
bei 80°	1,25	83,2	1,38	258	bei 80°	1,25	84,9	1,35	240
	2,1	76,2	1,71	256		2	78,4	1,69	264
	3	76,4	2,45	299		3	72,1	2,25	271
	4	63,3	3,07	281		4	67,5	2,96	273
	6	56,2	5,40	282		6	60,4	5,81	294
	10	51,2	12,2	250		10	55,6	16,5	281
$k\ 80°$ mittel $= 271 \cdot 10^{-3}$					$k\ 80°$ mittel $= 271 \cdot 10^{-3}$				
Gleichgewicht bei 80°: 47% A, 53% B									

Die Umwandlungswärme der solvatisierten Molekeln ist demnach so gering, daß sie sich im Hinblick auf die Fehlerbreite der Versuche nicht angeben läßt.

Vom Lösungsmittel ist die Lage des Gleichgewichts abhängig. Der Anteil von Base A beträgt in Alkohol 39, in Tetrahydrofuran 43, in Äther 44, in Dioxan 45, in Aceton, Essigester und Benzol 47, in Pyridin 48 und in Chloroform 51%. Zur rascheren Einstellung des Gleichgewichtes wurde bei diesen Bestimmungen auf 50—60° erwärmt.

Beim langsamen Eindunsten (etwa 20°) von Lösungen der Base A in Aceton oder Essigester kristallisierte das Isomere B aus.

Umlagerung durch Licht

0,1-proc. Lösungen der Basen A und B in Benzol wurden vier Stunden bei 8—9° aus 21,5 cm Entfernung mit einer 500-Watt-Wolframlampe (Osram) unter Zwischenschaltung eines Ultrarotfilters bestrahlt. Die chromatographischen Analysen ergaben nur geringe Beschleunigung gegenüber der Dunkelreaktion.

Wurde jedoch mit einer wassergekühlten Eintauch-Hg-Lampe (300 Watt) bestrahlt, dann war die Base A nach 30 Min. zur Hälfte in das Gleichgewichtsgemisch A + B übergegangen*), während sich im Dunkeln erst im Laufe von etwa 18000 Min. diese Umlagerung zur Hälfte abspielt. Im direkten Sonnenlicht (Reagensglas aus Jenaer-Glas in einem weiteren Reagensglas, das eine Lösung von 1,6-Diphenylhexatrien in Benzol enthielt), war eine 0,1-proc. Lösung der Base A in Benzol nach 5 Stunden bei 23° zu 40% in B umgelagert.

Katalysatoren

Als besonders wirksam hat sich kolloidaler Schwefel erwiesen, wie man ihn durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von SO_2 in Benzol erhält; deutlich beschleunigten Tetranitromethan, basisches Al_2O_3 sowie NO/NO_2-Gemische in Benzol; unwirksam waren Kaliumstaub, Raney-Nickel, organische N-Radikale u. a. (vgl. Tab. 5). Jod im Dunkeln katalysiert etwas, Jod im Licht sehr stark.

Umlagerung der sulfosauren Salze

Für die d-camphersulfosauren und p-toluolsulfosauren Salze liegen die Stabilitätsverhältnisse wesentlich anders als bei den zugrunde liegenden Basen A und B. Das Toluolsulfonat A geht beim

*) Gef. nach 30 Min.: 60% A + 35% B + 5% Polymerisat.
» » 60 Min.: 45% A + 47% B + 8% Polymerisat.

Erhitzen auf 100—120° in Brombenzol+Äthanol zu etwa 95% in das Toluolsulfonat B über. Das Toluolsulfonat B bleibt unter diesen Bedingungen im wesentlichen unverändert und liefert nach Zerlegung eine Base mit 95% B-Gehalt. Auch das Camphersulfonat B verhält sich so.

2,2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylene

Die Base A liefert in Dioxan mit Essigsäure-anhydrid eine Diacetamino-verbindung A, die mit 1 Mol Kristalldioxan in tief rotvioletten sternförmig angeordneten Rauten bzw. Lanzetten mit lebhaftem Oberflächenglanz kristallisiert. Schmp. 247—248° (Berl), 249—250° (Kofler). Aus der Base B wurde eine Diacetaminoverbindung in orangeroten flachen Prismen erhalten, die bei 230—240° (Kofler) schmilzt, bei langsamem Erwärmen im Berlblock aber erst bei 330°. Schon lange vor Erreichen des Schmp. vertieft sich die Farbe beider Diacetylverbindungen deutlich; beim Abkühlen hellt sie sich wieder auf. Bei —195° (flüssiger Stickstoff) sind äthanolische Lösungen der Diacetamino-bis-diphenylen-äthylene A und B nicht heller, sondern eher etwas tiefer gefärbt als bei Raumtemperatur. Schüttelt man die Substanz A, die 1 Mol Dioxan enthält, mit wenig Eisessig, so verwandeln sich die tiefvioletten Rauten in orange-rote Prismen, die Eisessig enthalten und sehr rein (praktisch frei von B) sind.

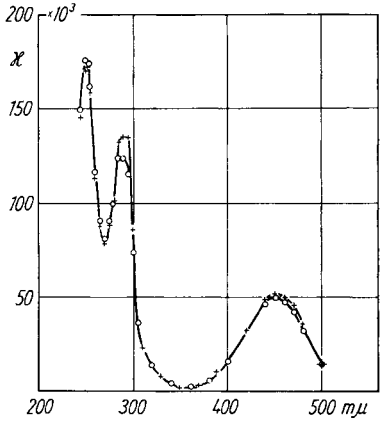


Fig. 7

Absorptionsspektren des 2,2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylens A (+) und B (O) in Alkohol (94-proc.)

Beim Acetylieren der Base A in Chloroform kristallisiert Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen A mit 1 Mol Chloroform aus, das auch im Hochvakuum bei 140° nicht abgegeben wird. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen von Präparaten A und B mit Kristall-Essigsäure (Fig. 6) unterscheiden sich deutlich. In Pyridin, Tetrahydrofuran und Dioxan ist die Diacetaminoverbindung A schwerer löslich, in Alkohol und in Eisessig ist sie leichter löslich als das Isomere B.

Chromatographiert man an Aluminiumoxyd (Brockmann, Aktivitäts-stufe II[8]), so wandert beim Entwickeln mit Pyridin : Benzol = 1 : 10 die Diacetamino-verbindung aus Base B etwa 3-mal

[8]) H. Brockmann u. H. Schodder, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 73 (1941).

schneller als die aus Base A gewonnene. Die schneller wandernde Base liefert also die langsamer wandernde Diacetyl-verbindung.

Die Absorptionsspektren in Alkohol (Fig. 7) zeigen keinen die Versuchsfehler überschreitenden Unterschied. Das langwellige Maximum (450 mμ) ist um 10 mμ kurzwelliger als bei den Diaminen.

Dementsprechend ist die Farbe der Diacetamino-verbindungen in Lösung heller. Die Farbaufhellung während der Acetylierung der Basen A und B gestattet es, die Geschwindigkeiten der Acylierung zu vergleichen. Es ergab sich, daß Base B etwa 3-mal schneller als Base A in die Diacetyl-verbindung übergeht.

Die Gleichgewichtslage, der die Diacetamino-bis-diphenylen-äthylene A und B zustreben, hängt von der Natur des Lösungsmittels stark ab. Wir fanden in

Diphenyl	10% A	90% B
Eisessig	10% A	90% B
Pyridin	10% A	90% B
Alkohol	50% A	50% B

Als Halbwertszeit für die Umlagerung der Diacetamino-verbindung A in B (Lösungsmittel: 1 Vol. Pyridin + 9 Vol. Cyclohexan) ergaben sich bei

40^0 etwa 17 und bei 60^0 etwa 2,5 Stunden,

was einer Aktivierungsenergie von 20 kcal/Mol entspricht.

Jod im Licht sowie kolloidaler Schwefel katalysieren die Gleichgewichtseinstellung der Diacetyl-verbindungen.

Für die Gewährung von Stipendien haben wir der Stiftung für Krebs- und Scharlachforschung sowie der deutschen Forschungsgemeinschaft zu danken.

Herrn Dr. W. Otting danken wir für die Aufnahme der Ultrarotspektren, Herrn E. Röhm für die Herstellung der Debye-Scherrer-Diagramme.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung von 2-Nitro-9-bromfluoren
nach A. Korczynski, G. Karlowska, L. Kierzek[9])

330 g (1,6 Mol) 2-Nitrofluoren wurden in 9 l Eisessig gelöst und bei Siedehitze allmählich mit 90—100 ccm Brom (3,5—3,9 g-Atom Br) versetzt. Nachdem alles Brom verbraucht war (Aufhellung des Kolbeninhaltes nach Orange) gossen wir in 40 l Wasser, saugten ab und wuschen mit Eisessig + Wasser (1:4), dann mit Wasser. Darauf wurde einige Stunden bei 100° getrocknet. Das Rohprodukt wog 410 g (90% d. Th.; Ber. Br 27,56, Gef. Br 21,4).

[9]) Bull. Soc. chim. France, Documentat. **41**, 65 (1927).

2,2'-Dinitro-bis-diphenylen-äthylen (vgl. Novelli[10]), Cardini[11]) und Weisburger[12]))

270 g (0,9 Mol) 2-Nitro-9-bromfluoren (Rohprodukt) wurden in 9 l Alkohol gelöst und nahe dem Siedepunkt mit 56 g Kaliumhydroxyd (1,2 Mol) in 1 l Alkohol versetzt. Augenblicklich schied sich eine orangerote Suspension von 2,2'-Dinitro-bis-diphenylen-äthylen ab, wobei die Reaktionsmischung ins Sieden kam. Wir saugten ab und wuschen mit heißem Alkohol und Wasser. Die Ausbeute betrug 170 g (90% d. Th.). Bromgehalt 2,5%.

2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A + B

157 g (0,38 Mol) Dinitro-bis-diphenylen-äthylen (roh) wurden in Essigester suspendiert und bei Gegenwart von 130 g Raney-Nickel im Laufe von 7—10 Stunden mit 40—60 l (ber. 54 l) Wasserstoff hydriert. Dabei ließen wir die Temperatur nicht über 40° ansteigen. Gegen Ende der Reaktion sank die Hydrierungsgeschwindigkeit rasch (in $^1/_2$ Stunde) auf den zehnten Teil ihres Durchschnittswertes. Wir saugten vom Katalysator ab und engten das Filtrat i. V. bei 20° ein. Nach Zusatz von Benzin[13]) (Sdp. 130°) destillierten wir den Essigester weiter ab und dekantierten schließlich das restliche Benzin. Der Kolbeninhalt wurde durch Einblasen von Stickstoff getrocknet. Er bestand aus 120 g einer zähen, braunschwarzen Schmiere und 30 g eines trockenen Pulvers. 6,5 g rohes Diamino-bis-diphenylen-äthylen wurden weiterhin aus dem Katalysator gewonnen. Theoretisch war eine Ausbeute von 135 g zu erwarten.

d-Camphersulfosaures Salz aus 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A + B

130 g (0,30 Mol) des rohen Diamino-bis-diphenylen-äthylens, das aus etwa gleichen Teilen von Base A und B bestand, lösten wir in 350 ccm Chlorbenzol[14]) und gaben 210 g (0,8 Mol) Camphersulfosäure zu, gelöst in 210 ccm 94-proc. Alkohol. Da keine Kristallisation eintrat, wurde am nächsten Tage mit Kristallen geimpft, die aus etwa gleichen Teilen der camphersulfosauren Salze A und B bestanden (Impfkristalle A besaßen wir noch nicht). Tags darauf saugten wir ab, wuschen mit Alkohol und trockneten. Der orangerote Kristallkuchen wog 29 g und bestand aus orangen, meist 70 μ großen Rosetten ovaler Blättchen vom Schmp. 310—315° (Bloc Maqu.). Die schwarze Schmelze blähte sich durch Dampfentwicklung auf und erstarrte in einigen Sekunden zu einem spröden Körper. Bei langsamerem Erwärmen schmolz das Präparat nicht, sondern färbte sich nur schwarz. Eine Probe schüttelten wir mit Sodalösung und Benzol und chromatographierten die benzolische Lösung der Base an Aluminiumoxyd (Brockmann) mit einer 10-proc. Lösung von Aceton in Benzol. Es ergab sich folgende Zusammensetzung des Präparates: 80—90% Base A, 10% Isomeres B, 3% Pm (Nebenprodukt mit $R_s < 0{,}01$, wahrscheinlich Polymerisat). Zur Berechnung der Analysenwerte nahmen wir an, daß auf 1 Mol der Base 1,73 Mol Camphersulfosäure kommen.

$C_{43,3}$	$H_{46,0}$	N_2	$O_{6,9}$	$S_{1.73}$	(760)		
Ber.	C 68,4	H 6,05	N 3,68	S 7,30	Br 0,0		
Gef.	» 68,36	» 6,16	» 3,34	» 7,2	» 0,3		

[10]) A. Novelli, Rev. Fac. Ci. quim., Univ. nac. La Plata **14**, 137 (1939); Chem. Zbl. **1941**, I, 2523; C. A. **34**, 4064 (1940).

[11]) C. E. Cardini, Anales Farmac. Bioquím. **14**, 20 (1943); C. A. **38**, 1224 (1944).

[12]) Siehe Anm. 7.

[13]) Benzin begünstigt die Abscheidung der Base in fester Form.

[14]) Bei anderen Ansätzen wurde Brombenzol verwendet, das vielleicht noch mehr die Abtrennung der Bromverunreinigung (similia similibus solvuntur) begünstigt.

Aus der Mutterlauge hatten sich 3 Tage später weitere 2,5 g abgeschieden. Während des Absaugens setzte in dem Filtrat erneut reichliche Kristallisation ein; so wurden am nächsten Morgen noch 25 g Salz A gewonnen, dessen Reinheitsgrad dem oben beschriebenen Präparat entsprach. Weder Versetzen der Mutterlauge mit Chlorbenzol und Äther noch Abdampfen von Äther und Alkohol und 14-tägiges Stehenlassen bei Raumtemperatur und 4° führten zu weiterer nennenswerter Kristallisation. Da der Ausgangsstoff aus etwa 50% Diamino-bis-diphenylen-äthylen A bestand, betrug die Gesamtausbeute (56,5 g) 40% d. Th. (bei einem anderen Ansatz 65% d. Th.).

2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A aus dem d-camphersulfosauren Salz A

51 g des camphersulfosauren Salzes A werden zu Pulver zerrieben und mit 140 ccm 2n-Sodalösung und 1200 ccm Äther auf der Maschine geschüttelt, bis keine festen Bestandteile mehr zu sehen sind. Die braunschwarze ätherische Lösung wäscht man mit Wasser (unter Umständen muß der vom Waschwasser aufgenommene Äther ersetzt werden) und engt sie i. V. auf die Hälfte ein; dann wird mit 200 ccm Benzin (Sdp. 80°) versetzt und der Äther vollständig verdampft. Man dekantiert Benzin und Wasser ab und trocknet den kristallinen Rückstand (Diamino-bis-diphenylen-äthylen mit 1 Mol Kristalläther). Ausbeute 22 g (80% d. Th.)

d-Camphersulfosaures Salz A aus kristallisiertem 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A

1,9 g Diamino-bis-diphenylen-äthylen A mit Kristalläther oder -dioxan (4—5 mMol) wurden in 5,6 ccm Chlorbenzol[14]) aufgenommen und mit 2,8 g (11 mMol) Camphersulfosäure, gelöst in 2,8 ccm 94-proc. Alkohol und 0,2 g Impfkristallen, versetzt. Da sich im Laufe von 5 Min. ein steifer Kristallbrei bildete, wurden noch 3 ccm Alkohol und 5 ccm Chlorbenzol zugegeben. Ohne weitere Kristallisation abzuwarten saugten wir ab, wuschen mit 30 ccm Alkohol und trockneten i. V. Die Ausbeute betrug 2,8 g (70—80% d. Th.). Eine weitere Kristallfraktion schied sich ab nach Einengen der Mutterlauge durch Schütteln mit Benzin und Dekantieren der oberen (Benzin-) Schicht. Der Bromgehalt war von 0,3% auf 0,0% zurückgegangen.

Chromatographische Reinigung der Base A

0,43 g 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A wurden in 4—6 ccm peroxyd-, alkohol- und wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und an 3 ccm (2,5 g) Aluminiumoxyd (Brockmann; Aktivitätsstufe I—II[8])) chromatographiert. Die Beschaffenheit des benützten Aluminiumoxyds war derart, daß das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von Zone A und B $R_sA:R_sB = 20$ bis 70:1 betrug. Das Adsorbens, mit dem wir augenblicklich arbeiten (Aktivitätsstufe II), trennt die Isomeren in reinem Tetrahydrofuran nicht befriedigend, an Wölmschem Al_2O_3 dagegen (Aktivitätsstufe I) beträgt $R_sA:R_sB = 7{,}4$. Der größte Teil von Diaminodifluoryliden A war schon durch die 3 cm hohe Filterschicht gelaufen, als wir die Lösung vollständig in die Säule gebracht hatten; mit 3 ccm Tetrahydrofuran wurde der Rest eluiert. Gleichzeitig mit dem Eluat ließen wir 10 ccm Benzin in die Vorlage tropfen. Es schieden sich 280 mg 40—600 μ große Prismen aus vom Schmp. 155—160°.

$C_{26}H_{18}N_2 \cdot C_4H_8O$ (430,5)	Ber.	C 83,70	H 6,09	N 6,51
	Gef.	» 84,04	» 5,92	» 6,64

Chromatogramm (s. Fig. 8): 97% A; 1,9% B; 0,5% Polymerisat. Außerdem enthielt das Präparat wahrscheinlich 0,4% einer fluoreszierenden Verbindung sowie 0,4% bromhaltige Verunreinigung (0,1% Brom). Die Mutterlauge wurde im Laufe von 5 Stunden mit Stickstoff und Kohlensäure bis fast zur Trockne abgeblasen. Es schieden sich 20 mg 3×30 bis $20 \times 700\ \mu$ große Nadeln aus. Ausbeute (300 mg) = 72% d. Th.

Bei Präparaten, die aus Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äther kristallisiert waren, fanden wir folgende Zusammensetzung:

$C_{26}H_{18}N_2 \cdot CHCl_3$ (477,8)	Ber.	C 67,87	H 4,01	N 5,86	Cl 22,26
	Gef.	» 67,88	» 4,20	» 5,94	» 22,29

Nach quantitativem Trocknen bei 140°/1 enthielt das Präparat noch 1,75% Cl.

$C_{26}H_{18}N_2 \cdot CCl_4$ (512,2)	Ber.	Cl 27,69	Gef.	Cl 28,35		
$C_{26}H_{18}N_2 \cdot (C_2H_5)_2O$ (432,5)	Ber.	C 83,31	H 6,52	N 6,47	Br 0,00	
	Gef.	» 82,84	» 6,40	» 6,50	» 0,15	

Nach quantitativer Trocknung bei 100—140°/1-0,001

$C_{26}H_{18}N_2$ (358,4)

Ber. C 87,12 H 5,06 N 7,82 Br 0,0
Gew.-Verlust 17,1

Gef. C 86,52, 87,47 H 5,38, 5,42 N 7,98, 7,51 Br 0,15, 0,19
Gewichtsverlust 18,8, 15,5

p-Toluolsulfosaures Salz B aus 2,2'-Diamino-bis-diphenylenäthylen A + B

Ausgangsmaterial war die Mutterlauge der Kristallisation des Campher-sulfonats der Base A, das wir mit einem reichlichen Überschuß von 2n-Sodalösung und soviel Dioxan*) versetzten, bis sich nach kräftigem Schütteln alles löste. Dann gaben wir 3—4 l Äther und 1 l Wasser zu, schüttelten durch und dekantierten die freie Base, die fast quantitativ in den Äther gegangen war, von der wäßrigen Dioxanlösung ab. Der dekantierte Äther wurde mehrmals mit Wasser im Scheidetrichter gewaschen, um noch gelöstes Dioxan und Polymerisat zu entfernen. Schließlich wurde der Äther i. V. abgedampft. Gegen Ende des Abdampfens gaben wir 100 ccm Benzin (Sdp. 40°) zu und verflüchtigten restlos alles Lösungsmittel. Es fielen uns 24 g Base in amorpher Form mit 33% A und 66% B in die Hände. Dieses Produkt lösten wir in 3 Portionen von je 35 ccm Brombenzol, gaben 25 g Toluolsulfosäure, gelöst in 54 ccm Alkohol, zu sowie einige Impfkristalle aus einer Vorprobe. Über Nacht bildete sich ein roter Kristallbrei, den wir absaugten, mit wenig Alkohol wuschen und im Exsikkator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd trockneten. Die Wägung ergab 22,5 g Toluolsulfonat der Base B (90% B, 10% A). Dies entspricht einer Ausbeute von 61% d. Th. Der Bromgehalt des Toluolsulfonats wurde nach sorgfältigem Trocknen i. V. bei 140° über H_2SO_4, KOH und B laugel (zum sicheren Ausschluß von Spuren Brombenzol) zu 0,99% bestimmt.

Spaltung dieses Toluolsulfonats mit Sodalösung und erneute Salzbildung mit Toluolsulfosäure führte mit 20% Ausbeute zu einem kristallisierten Produkt vom Schmp. 293—296° (Bloc Maqu.), das 96% B, 3% A und 0,49% Brom enthielt.

*) Nicht gereinigtes (s. Fußn. 15) Dioxan läßt Nebenprodukte entstehen.

Für die Berechnung der Analysenwerte seines anderen Präparates nahmen wir 1,860 Mole Toluolsulfosäure und 0,035 Gramm-atom Br auf 1 Mol Base an.

$C_{26}H_{18}N_2 \cdot 0{,}035\ Br \cdot 1{,}860\ C_7H_7SO_3H$ (681,5)					
Ber.	C 68,76	H 4,87	N 4,12	S 8,75	Br 0,41
Gef.	» 68,93	» 5,12	» 4,05	» 8,88	» 0,4

Umlagerung des p-toluolsulfosauren Salzes A in das Salz B

3,9 g Base A mit Kristalläther wurden in 95 ccm Brombenzol gelöst, auf 85° erhitzt und mit der siedenden Lösung von 4,2 g p-Toluolsulfosäure in 50 ccm Alkohol versetzt. Beim Abdestillieren von 32 ccm Alkohol unter Erhöhung der Temperatur auf 90° schied sich toluolsulfosaures Salz vermutlich amorph ab*). Zur Vervollständigung der Umlagerung hielten wir die Temperatur 15 Min. bei 90° und ließen dann die Salzlösung im Laufe von 15 Min. auf 70° und weiter auf Raumtemperatur abkühlen. Darauf wurde abgesaugt, mit einer Mischung von 60 Teilen Äther und 40 Teilen Alkohol gewaschen und i. V. getrocknet. So erhielten wir 4 g eines orangeroten Kuchens, von dem 20% amorph waren, 80% aus 40 μ großen Prismen und Lanzetten bestanden. Chromatogramm: 4% Base A, 96% Base B, weniger als 1% Pm.

Aus dem Filtrat schieden sich über Nacht im Eisschrank weitere 1,6 g Kristalle ab. Chromatogramm: 20% A, 80% B, 5% Pm. Die Mutterlauge überschichteten wir mit 200 ccm einer Mischung von 70 Teilen Äther und 30 Teilen Alkohol, darauf mit 300 ccm reinem Äther und ließen zur langsamen Vermischung Stickstoff durchperlen. Es schieden sich 0,7 g von 20 μ großen Nadeln und 10 μ großen Quadern und Prismen ab. Chromatogramm: 5% Base A, 5—10% einer roten Zone zwischen Base A und B, 80% Base B, 5—10% Pm. Die Ausbeute betrug 60 (4 g) bis mehr als 90% d. Th.

2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen B aus dem p-Toluolsulfonat B

Die Base B gewannen wir aus dem toluolsulfosauren Salz B durch Spaltung mit Sodalösung und Chloroform. Die etwa 4-proc. Lösung der Base versetzten wir mit Impfkristallen und dem halben Volumen Benzin in vier gleichgroßen Anteilen im Abstand von je 5 Minuten. Nach Zugabe des zweiten Anteils Benzin kam die Kristallisation rasch in Gang. Wir ließen über Nacht bei 0° stehen und erzielten mit einer Ausbeute von 72% d. Th. ein Kristallisat aus schmalen, braunen, im durchscheinenden Licht dunkelweinroten Prismen.

$C_{26}H_{18}N_2$	Ber.	C 87,12	H 5,06	N 7,82	Br 0,0	S 0,0
	Gef.	» 86,18	» 5,17	» 8,04	» 0,5	» 0,2

Chromatogramm: 95% Base B, 4% Base A, 1% Pm.

Chromatographische Reinigung von 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen B

100 mg der Base B werden in 8—10 ccm einer Mischung von 10 T. Aceton (p. a., Merck) mit 90 T. Benzol gelöst und durch eine 9 mm hohe Schicht von 0,50 ccm (0,4 g) Aluminiumoxyd (Brockmann) filtriert. Den Vorlauf fängt man getrennt auf, weil darin das andere Isomere angereichert ist. Mit Benzol und

*) Vielleicht stellt die amorphe Fällung aber auch ein Nebenprodukt dar, das sich nicht mit Lauge und Äther zerlegen läßt, also beim Isolieren der Base abfällt (die freie Base nicht mehr verunreinigt). Die Bildung eines derartigen Stoffes stellten wir bei anderer Gelegenheit fest.

Aceton im genannten Mischungsverhältnis wird die noch nicht durchgelaufene Base B weitgehend eluiert. Das Filtrat versetzt man mit Benzin vom Sdp. 70 bis 80° bis zur Trübung und wartet das Eintreten der Kristallisation ab. Dann gibt man zur Vervollständigung der Fällung langsam weiter Benzin zu. Die Ausbeute beträgt etwa 50% d. Th.

In dieser Weise kann der Gehalt an „Polymerisat" auf 4%, an dem Isomeren A auf 3% verringert werden. Eine S-haltige Verunreinigung, die bei der Umlagerung des Toluolsulfonates A in B entsteht, läßt sich wahrscheinlich vollständig entfernen.

$C_{26}H_{18}N_2$ (358,4)	Ber.	C 87,12	H 5,06	N 7,82
	Gef.	» 86,76	» 4,90	» 8,00

2.2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen A

43 mg Diamino-bis-diphenylen-äthylen A mit Kristall-Tetrahydrofuran wurden in 2,4 ccm Dioxan[15]) gelöst und mit 0,1 ccm Alkohol und 0,1 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach 1—2 Min. suspendierten wir Impfkristalle und ließen die Mischung 1 Stunde im Eisschrank stehen. Dann wurde dekantiert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Wir erhielten 35 mg (66% d. Th.) tiefvioletter, glitzernder, 30—100 μ großer Lanzetten-kreuze und -sterne. Schmp. 247—248° (—249°; Berl-Block). Bei 200° verlieren die Kristalle ihren Glanz teilweise, bei 235—240° vollständig. Oberhalb des Schmelzpunktes verfestigt sich die Probe und schmilzt wieder bei 331—334°. Auf der Koflerschen Heizbank fanden wir den Schmp. bei 249—250°. Chromatogramm an Aluminiumoxyd (Brockmann; Aktivitätsstufe II[8])) mit einer 10-proc. Lösung von Pyridin in Benzol: 96—99% Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen A; weniger als 1% Isomeres B; 0,3—2% Pm ($R_S < 0{,}01$). Weitere Verunreinigungen sind wahrscheinlich: 0,4% einer fluoreszierenden und 0,4% einer bromhaltigen Verbindung (0,1% Brom).

$C_{30}H_{22}N_2O_2 \cdot C_4H_8O_2$ (Kristalldioxan; 530,6)

	Ber.	C 76,96	H 5,70	N 5,28
	Gef.	» 76,77	» 5,87	» 5,36

Ein in Chloroform acetyliertes Präparat hatte folgenden Halogengehalt:

$C_{30}H_{22}N_2O_2 \cdot CHCl_3$ (571,9)	Ber.	Cl 18,93	Br 0,00
	Gef.	» 19,10	» 0,43

2,2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen B

71 mg der Base B wurden in 0,67 ccm Dioxan[15]) gelöst. Darauf gaben wir 60 ccm Alkohol zu und versetzten mit 0,40 ccm Acetanhydrid und Impfkristallen. Nach 2 Min. schieden sich 100 μ große Sterne aus $2 \times 15 \times 100$ μ großen Blättchen ab. 5 Stunden ließen wir das Reaktionsgefäß im Eisschrank stehen, dann wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet. So erhielten wir 64 mg eines orangeroten Kristallkuchens (66% d. Th.).

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes strichen wir eine Probe des Kristallfilzes über die Koflersche Heizbank, wonach eine dünne Schicht des Präparates haften blieb. Es sinterte bei 210—220° und schmolz bei 230—240°. Die Schmelze erstarrte in einigen Sekunden zu einer rotbraunen, festen Masse. Im Berl-Block

[15]) Gereinigt nach K. Hess und H. Frahm, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2628 (1938).

sinterte das Präparat bei weniger als 210°, färbte sich bei Steigerung der Temperatur allmählich tiefer rot und schmolz bei 330—335°. Der durch Chromatographieren und Kolorimetrieren ermittelte Gehalt an der isomeren Verbindung A betrug weniger als 2%.

$C_{30}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_5OH$ (488,6)	Ber.	C 78,66	H 5,78	N 5,73
	Gef.	» 78,40	» 4,47	» 5,81

Nimmt man an, daß das Präparat statt Kristall-Alkohol ursprünglich 1 Mol Essigsäure enthielt, die beim Trocknen (56°, 1 mm Hg) teilweise abgegeben wurde, so ergeben sich folgende Analysenwerte:

$C_{30}H_{22}N_2O_2 \cdot 0{,}600\ CH_3CO_2H$ (478,5)	Ber.	C 78,4	H 5,1	N 5,9

Ein ähnlich dargestelltes, aus Eisessig umkristallisiertes Präparat hatte nach Trocknung bei 20°/14 folgende Analyse:

$C_{30}H_{22}N_2O_2 \cdot CH_3CO_2H$ (502,5)

Ber.	C 76,48	H 5,22	N 5,57
Gef.	» 76,64	» 5,24	» 5,99

Nach quantitativer Trocknung bei 140°/1

$C_{30}H_{22}N_2O_2$ (442,5)

Ber.	C 81,43	H 5,02	N 6,32
Gef.	» 81,19	» 5,23	» 6,10

Acetylierungsgeschwindigkeiten von 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A und B

Zur näherungsweisen Ermittlung der Acetylierungsgeschwindigkeiten wurden bei Raumtemperatur (20°) 4,3 (mit Kristall-Tetrahydrofuran) bzw. 3,6 mg (0,01 mMol) der Basen in 0,33 ccm Dioxan gelöst und mit 1 Tropfen (0,19 mMol) Acetanhydrid versetzt. Daraufhin hellte sich die schwarzbraune Farbe der Lösung B rascher nach Rot auf als die Farbe der Lösung A. Den Stand der Reaktion schätzten wir ab durch Vergleich der Proben mit Lösungen der Basen ohne Acetanhydrid und mit einem vollständig acetylierten Ansatz der Base B (Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen A beginnt während der Acetylierung auszukristallisieren). Das Isomere B reagiert etwa dreimal so schnell mit Acetanhydrid wie Base A.

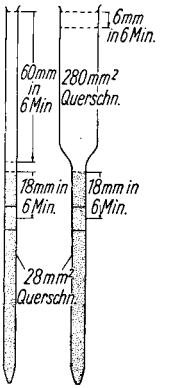


Fig. 8

Skizze eines Chromatographierröhrchens zu dem Beispiel S. 212

Reaktionsdauer (Min.)	0,5	1	2	3	4
Umsatz an Base A(%)		40	50	60	70
» » » B(%)	60	70	80	95	100

Chromatographisches Verhalten. Unsere Präparate wurden an Aluminiumoxyd chromatographiert. Nach Martin und Synge[16]) dividieren wir die Wanderungsstrecke des Zonenschwerpunktes durch die Senkungsstrecke des Entwicklerspiegels über dem Adsorbens. Den so erhaltenen Quotienten nennen wir R_S*). Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, dem oberen Teil des Rohres,

[16]) Biochem. J. **35**, 1358 (1941).

*) R_S = R-Wert von Martin und Synge.

welcher das Lösungsmittel aufnimmt, den zehnfachen Querschnitt des unteren, der Al_2O_3 enthält, zu geben: In diesem Fall gilt dann

$$R_s = \frac{\text{Wanderungsstrecke des Zonenschwerpunktes (mm)}}{\text{Senkungsstrecke des Entwicklerspiegels (mm)} \cdot 10}$$

220 mm lange Glasrohre von 6 mm Durchmesser, denen am oberen Ende 120 mm lange Glasrohre von genau 10-fachem Querschnitt (Durchmesser 19 mm) konisch angeschmolzen waren, wurden am unteren Ende mit spitzem Auslauf versehen und mit kleinen Wattebäuschen gegen Aluminiumoxyd abgedichtet. Nun schlämmten wir in die Rohre je 6 g Al_2O_3 mit 15—20 ccm Benzol ein, ließen das Adsorptionsmittel absitzen — es soll beinahe den ganzen Raum des unteren engen Rohres füllen — und entfernten das überstehende Benzol. In jede so vorbereitete Säule wurde eine Lösung von 0,1—0,5 mg Substanz in etwa 0,5 ccm Benzol gegeben und das Chromatogramm nach Versickern der Flüssigkeit mit 25 ccm Lösungsmittel (meist verwendeten wir eine Mischung von 1 Teil Pyridin mit 9 Teilen Benzol) entwickelt.

Beispiel: Nach Eintragen und Versickern der benzolischen Lösung der Base A wurde mit 25 ccm Pyridin-Benzol überschichtet. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde der Spiegel der Flüssigkeit und die Mitte der Zone markiert. 6 Min. später hatte sich der Spiegel um 6 mm gesenkt, die Zonenmitte war 18 mm gewandert. Also ist $R_s = 18:(6 \times 10) = 0{,}3$. Bei einem R_s von 0,1 haben die Wanderungsstrecken des Flüssigkeitsspiegels und der Zone den gleichen Betrag. Die R_s-Werte sind bei gleicher Schüttdichte den R_f-Werten[17]) proportional und zwar gilt: $R_s = R_f \cdot w$; $w = \frac{\text{Wanderung der Entwicklerfront}}{\text{Wanderung des Entwicklerspiegels}}$. Der Faktor w ergab sich aus der Chromatographie von Azobenzol oder Bisdiphenylen-äthylen, die in einer Mischung von 1 Teil Pyridin bzw. Aceton und 9 Teilen Benzol mit der Entwicklerfront wandern (s. Tab. 3). Bringt man nämlich an die mit Benzol und Al_2O_3 gefüllte Säule einen der genannten Farbstoffe und entwickelt wie angegeben, so läßt sich der Entwickler im Eluat erst nachweisen, wenn auch der Farbstoff die Säule verläßt. Pyridin erkannten wir beim Verdunsten des abtropfenden Lösungsmittels auf Filterpapier am Geruch, Aceton durch Rotfärbung nach kräftigem Schütteln mit 1% Natriumnitroprussidlösung und einigen Tropfen 2n-Natronlauge. Wir fanden $R_s = R_f \cdot (1{,}34 \pm 0{,}05)$.

In allen folgenden chromatographischen Versuchen verwendeten wir, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, Aluminiumoxyd nach Brockmann*), das die Bedingungen für die Aktivitätsstufe II[8]) erfüllte und eine Azobenzolzahl von 7 bis 9 aufwies.

G. Hesse räumt der Aktivitätsstufe II eine Azobenzolzahl von 21 ein[18]). Als Entwickler benützten wir die handelsüblichen Präparate von Benzol, Aceton und Methanol. Pyridin ließen wir vor Verwendung einige Tage zum Trocknen über Bariumoxyd stehen.

1. *2,2'-Dinitro-bis-diphenylen-äthylen* konnten wir chromatographisch mit reinem Brombenzol oder Chlorbenzol sowie mit Brombenzol-Benzol-Mischungen (z. B. 1 Teil Brombenzol, 9 Teile Benzol) in zwei rotbraune Zonen zerlegen.

[17]) $R_f = \frac{\text{Wanderungsstrecke der Zone (mm)}}{\text{Wanderungsstrecke der Lösungsmittelfront (mm)}}$.
Der R_f-Wert entspricht dem R-Wert von A. L. Le Rosen, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1905 (1942); **67**, 1683 (1945).

*) Von der Firma E. Merck, Darmstadt.

[18]) G. Hesse, J. Daniel u. G. Wohlleben, Angew. Chem. **64**, 103 (1952).

Beide waren etwa gleich stark und wanderten mit R_s-Werten von 0,3 und 0,7. Wir fingen beide Zonen getrennt auf, destillierten innerhalb von 3 Min. die Hälfte des Brombenzols unter Atmosphärendruck ab (157°) und chromatographierten wieder. Es zeigten sich wiederum je zwei etwa gleich starke Zonen, die mit R_s = 0,3 und 0,7 wanderten. Durch Hydrierung mit Raney-Nickel erhielten wir aus der schneller wandernden Zone (R_s =0,7) die Base A, aus der langsamer laufenden (R_s =0,3) die Base B. Unmittelbar nach der Darstellung aus 9-Brom-2-nitro-fluoren enthält das 2,2'-Dinitro-bis-diphenylen-äthylen etwa 50% A und 50% B. Das Gleichgewicht in siedendem Brombenzol liegt bei 60% A und 40% B.

2. *2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen* chromatographierten wir in 1 Teil Pyridin + 9 Teilen Benzol. Hierin wandert A mit R_s = 0,31, B mit R_s =0,02. Beide Zonen zeigen braune Farbe. Zur Analyse der Präparate eluierten wir A mit 1 Teil Pyridin und 9 Teilen Benzol, hierauf B mit reinem Aceton. Schickten wir nun durch die weiß gewordene Säule Methanol, so löste sich aus dem oberen Ende noch eine kleine bräunliche Zone, die wir als Pml, methanollösliches „Polymerisationsprodukt" bezeichnen. Das methanollösliche Polymerisat macht etwa $^2/_3$ der insgesamt vorhandenen, in Pyridin/Benzol praktisch nicht wandernden Nebenprodukte aus. A, B und Pml wurden auf gleiche Volumina gebracht und die Extinktionen der Lösungen sofort im Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 45 in je 3 Ablesungen bestimmt. Die Luftempfindlichkeit der Basen ist gering. Wenn zum Zeitpunkt der Ablesung die getrennten Lösungen von Base A und B sich wieder isomerisiert haben, so ändert dies an den Ergebnissen nichts, weil beide Komponenten gleich stark gefärbt (vgl. Absorptionsspektren in Fig. 3) sind. Aluminiumoxyd ist nicht ganz ohne Einfluß auf die Base. Bei Adsorbaten an Al_2O_3-Präparaten der Aktivitätsstufe I (basisch, Woelm) und II (E. Merck) war nach 6-stündigem Schütteln (18°) das methanollösliche Pm auf das 9-fache (Woelm) und auf das 3-fache (Merck) vermehrt.

Will man nur einen ungefähren Anhaltspunkt über das Verhältnis der Isomeren in ihren Mischungen bekommen, so entwickelt man besser mit einer Lösung von 1 Teil Essigester in 9 Teilen Benzol. Unter diesen Bedingungen bilden sich die beiden Zonen in etwa derselben Breite und Farbtiefe aus, wenn gleiche Mengen von A und B vorliegen. Die R_s-Werte von A und B und einigen aromatischen Basen und Farbstoffen sind in den Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

3. Am *2,2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen* erwies sich ebenfalls eine Mischung von 1 Teil Pyridin und 9 Teilen Benzol als sehr geeignet zur chromatographischen Trennung. Die aus Base A dargestellte Diacetamino-Verbindung wandert langsamer (R_s = 0,04) als die entsprechende aus Base B gewonnene (R_s = 0,09). Das Verhältnis ist also umgekehrt wie bei den freien Basen. Zum Eintragen in die Säule löst man am besten in trockenem Pyridin und verdünnt auf das 10—20-fache mit Benzol. Trotz der großen Flüssigkeitsmenge erhält man so eine schmale Anfangszone. Die Trennschärfe hängt sehr stark von der Aktivität des Al_2O_3 ab. Gelegentlich mußten wir die Adsorptionskraft des verwendeten Aluminiumoxyds durch Zusatz von 1% Wasser verringern[18]), um die beiden Acetylverbindungen befriedigend trennen zu können.

Untersuchung nach E. K. Weisburger dargestellter Präparate des 2,2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylens

Zwei Präparate des 2,2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylens mit verschiedenen Schmelzpunkten beschrieben schon E. K. Weisburger[7]) u. a. Diese Angaben arbeiteten wir nach und untersuchten die Reaktionsprodukte chromatographisch. In beiden Fällen erhielten wir hauptsächlich unser Isomeres B.

Zur Darstellung des nach Weisburger bei 190° schmelzenden Präparates wurde 2,2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthan in Diphenyl 15 Min. am Rückfluß

Tab. 3
R_s-Werte in verschiedenen Lösungsmittel-Gemischen

Verbindung	Lösungsmittel		
	1 T. Pyridin 9 » Benzol	9 T. Aceton 1 » Benzol	2 T. Benzol 8 » Benzin*)
p-Oxyazobenzol	0,005	0,005	< 0,01
2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen B	0,02	0,06	< 0,01
2,4-Diamino-azobenzol (Chrysoidin, Merck)	0,09	0,07	< 0,01
Benzolazonaphthol (β) (Sudangelb)	0,11	0,07	< 0,01
2-Aminofluorenon	0,25	0,26	< 0,01
2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A	0,31	0,23	< 0,01
p-Aminoazobenzol	0,35	0,46	0,01
p-Dimethylamino-azobenzol	1,1	1,3	0,11
p-Methoxy-azobenzol	1,2	1,3	0,27
Bis-diphenylen-äthylen	1,3	1,3	0,60
Azobenzol	1,3	1,3	0,85

*) Sdp. 70—80°

gekocht. Das beim Abkühlen erstarrte Diphenyl entfernten wir durch Extraktion mit Benzin und digerierten den Rückstand mit Benzol. An Al_2O_3 (Brockmann) wurde die orange benzolische Lösung chromatographiert. Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen A verhielt sich zu dem Isomeren B wie 1:9. Erhitzten wir unsere Diacetamino-Verbindung A in Diphenyl, so lagerte sie sich zu 90% in die Form B um.

Um das andere Präparat zu erhalten, das nach Weisburger bei 264—265° schmilzt, kochten wir 2,2'-Dinitro-bis-diphenylen-äthylen mit Eisenstaub in Eisessig $1^1/_2$ Stunden am Rückfluß. Das Filtrat wurde mit Acetanhydrid versetzt und 15 Min. im Sieden gehalten. Beim Zugeben von Wasser und Salzsäure bildete sich ein Niederschlag, den wir trockneten und chromatographisch untersuchten: Diacetamino-bis-diphenylen-äthylen A:B verhielten sich wie 2:8.

Außer dem Gehalt an Verbindung A könnte zu der Schmp.-Differenz bei den Präparaten von Weisburger auch das Auftreten von Kristall-lösungsmittel beigetragen haben. Unser Präparat des 2,2'-Diacetamino-bis-diphenylen-äthylens B, das durch Acetylieren der Base mit Alkohol dargestellt wurde, schmilzt bei 230—240° (Kofler) bzw. 330—335° (Berl). Der Schmp. des Isomeren A mit Kristalldioxan liegt bei 249—250°.

Löslichkeit

Die Löslichkeit der Basen A und B wurde bei 2,5° in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bestimmt. Wir schüttelten Proben von A und B mit 2 ccm Lösungsmittel 24 Stunden lang. Da unter diesen Bedingungen die Halbwertszeit

Tab. 4
Löslichkeiten und R_s-Werte der Basen A und B in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Löslichkeit der Base A bei 2,5° g/100 ccm Lösung = L_A	R_s von A. Entwickler: reines Lösungsmittel = R_sA	Löslichkeit der Base B bei 2,5° g/100 ccm Lösung = L_B	R_s von B. Entwickler: reines Lösungsmittel = R_sB	$\frac{L_A}{L_B}$	$\frac{R_sA}{R_sB}$
Brombenzol	>38	0,018	0,65	0,008	>58	2,3
Chlorbenzol	>38	0,018	0,39	0,01	>97	1,8
Benzol	18,4	0,022	0,32	0,012	57	1,75
Toluol	7,3	0,03	0,20	0,008	37	3,7
Essigester	>47	0,18*)	3,0	0,06*)	>16	3,2
Aceton**)	25—30	0,23*)	13,0	0,08*)	2,2	3,0
Tetrahydrofuran***)	6,0	0,23*)	10,0	0,13*)	0,6	1,75
Chloroform**)	5,4	0,13*)	1,2	0,05*)	4,5	2,6
Alkohol (absolut)	2,5	1,0*)	0,15	1,0*)	17	1,0
Äther***)	1,2	0,04*)	0,31	0,012*)	3,9	3,5
Pyridin (trocken)	>20	0,31*)	14,8	0,02*)	> 1,4	15,5
Dioxan[15])	>20	0,24*)	>20	0,05*)	—	4,8

*) Entwickler: 1 Teil Lösungsmittel in 9 Teilen Benzol.
**) p. a. Merck.
***) Natrium-trocken, peroxydfrei.

Schon sehr wenig Alkohol erhöht die eluierende Wirkung der Lösungsmittel stark. Verdünnt mit Benzol trennt Alkohol die Basen erst, wenn man seinen Gehalt auf 0,1% reduziert.

Bemerkenswert sind die hohen Löslichkeitsunterschiede in Benzol und Homologen, sowie in Essigester und Alkohol. Hierin ist die Base A mehr als 15-mal löslicher als Base B. Im Gegensatz dazu löst sich in Tetrahydrofuran die Base B 1,7-mal besser als die Base A.

etwa 55000 Min. (extrapoliert aus Fig. 9) beträgt, ist mit einer Umlagerung von 1% zu rechnen. Je 0,1 ccm der gesättigten Lösungen pipettierten wir in ein Meßkölbchen, füllten zur Marke auf und bestimmten photometrisch die Extinktion. Die Ergebnisse sind mit den R_s-Werten in Tab. 4 zusammengestellt.

Kinetik

Je 10 ccm einer 0,1-proc. Lösung der Base A (97% A, 3% B) bzw. Base B (96% B, 4% A) in Benzol hielten wir im Thermostaten über mehrere Stunden bis Tage bei 20°, 40°, 60° und 80°. Die Temperatur wurde bei 20° auf ± 1°, in den übrigen Fällen auf ± 0,5° konstant gehalten. In verschiedenen Zeitabständen entnahmen wir etwa 0,5 ccm und trugen sie rasch in die vorbereiteten Chromatographierröhrchen ein. Diese enthielten nur so viel Al_2O_3, wie zur Scheidung der Zonen eben nötig war. Nach Trennen und Auswaschen der Zonen mit Pyridin/Benzol (A) und mit Aceton (B) wurde photometriert. Die den jeweiligen Reaktionszeiten entsprechenden Mengen von Base A und B berechneten wir nach den Gleichungen

$$\% A = \frac{\text{Extinktion von Zone A}}{\text{Ext. von Zone A} + \text{Ext. von Zone B}} \cdot 100;$$

$$\% B = \frac{\text{Extinktion von Zone B}}{\text{Ext. von Zone A} + \text{Ext. von Zone B}} \cdot 100$$

Beispiel für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k (60°) nach der Gleichung $k = 1/t \ln a/a—x$. Zur Zeit t = 45 Min. wird eine Probe entnommen und chromatographiert. Extinktion A: gef. 0,672; Extinktion B: gef. 0,525.

$$\% A = \frac{0{,}672}{0{,}672 + 0{,}525} \cdot 100 = 56{,}1; \quad \% B = 43{,}9.$$

Da der Reinheitsgrad von A 97% war und das Gleichgewicht bei 45% A lag, ist

$$a = 97 - 45 = 52;$$
$$a—x = 56{,}1 - 45 = 11{,}1;$$

daraus folgt

$$k = 1/t \ln a/a—x = 1/45 \ln 52/11{,}1 = 34{,}4 \cdot 10^{-3} \ (60°).$$

Die erhaltenen Werte für k sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Zur Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten wurden die Logarithmen der gemittelten k-Werte gegen 1/T (°K) aufgetragen. Sie liegen auf einer Geraden (Fig. 9).

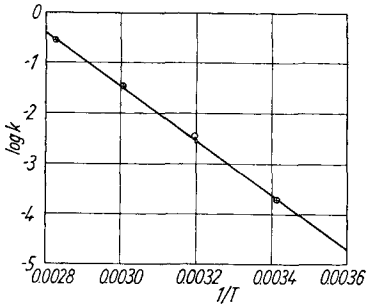


Fig. 9.

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k. Die Werte für k und T wurden aus Tab. 1 entnommen.

Umlagerungsversuche mit Katalysatoren

Zu je 6 ccm einer 0,1-proc. Lösung der Base A (97% A, 3% B) in Benzol gaben wir Tetraphenylhydrazin, Trinitrophenyldiphenylhydrazyl und Dianisylstickoxyd. Weitere 4 Proben versetzten wir mit gelbem Quecksilberoxyd, Kaliumstaub, einer Mischung von NO/NO_2-Gas und kolloidalem Schwefel, den wir durch nacheinanderfolgendes Einleiten von SO_2 und H_2S in Benzol erhielten. In einer zweiten Versuchsreihe bestrahlten wir diese Lösungen bzw. Suspensionen und eine Kontroll-Lösung ohne Zusatz 4 Stunden bei 8° mit einer 500-Watt-Wolframlampe (Osram) im Abstand von 21 cm unter Verwendung eines Ultrarot-Filters. Die Temperatur stieg nicht über 9°. Außerdem bestrahlten wir eine Lösung ohne Zugabe von Katalysator mit einer Quecksilber-Eintauchlampe (Leistung 300 Watt). Nach 4 Stunden entwickelten wir sofort die Chromatogramme und bestimmten photometrisch A, B und Pml. Auf demselben Wege überzeugten wir uns, daß Schütteln mit Raney-Nickel und Wasserstoff keinen katalytischen Einfluß auf die Einstellung des Gleichgewichtes hat. Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I (basisch, Woelm) zeigte im Gegensatz zu solchem der Aktivitätsstufe II nach 6-stündigem Kontakt mit der Base A bei 18° eine erhebliche Beeinflussung der Einstellungsgeschwindigkeit der Gleichgewichtslage. Eine Zusammenfassung der Wirksamkeit der Katalysatoren gibt Tab. 5.

Absorptionsspektren im Ultravioletten und Sichtbaren

1. *2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A und B.* 1,153 mg Base A mit 1 Mol Kristall-tetrahydrofuran (Chromatogramm: 98% A, 2% B) und 1,158 mg B (Chromatogramm: 3% A, 3% Pm, 94% B) wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und 1 Stunde bei 19° geschüttelt. Anschließend wurden die Absorptionsspektren im Beckman-Spektrographen aufgenommen (s. Fig. 3).

Tab. 5
Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Umlagerung von 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A in B

Katalysator	Wirksamkeit im Dunkeln	Wirksamkeit im Licht	Nebenprodukte Pm (%)
Jod	+	++	8
kolloidaler Schwefel	++	++	8
Tetranitromethan	+	+	22
NO/NO_2-Gas	+	+	32
Al_2O_3, Aktivitätsstufe I (basisch, Woelm)	+	+	9
Al_2O_3, Aktivitätsstufe II (Merck)	0	0	3
3 Stickstoffradikale*)	0	0	< 2
Kaliumstaub	0	0	2
Dibenzoylperoxyd	0	0	14
gelbes HgO	0	0	< 2
Raney-Nickel in Wasserstoff	0	0	< 2
Ultraviolettes Licht	—	+++	32

Die Zahl der Kreuzchen entspricht etwa der beobachteten Wirksamkeit.
++ = Halbwertszeit bei 10° kleiner als 3 Stunden.
+++ = Halbwertszeit bei 10° kleiner als 0,5 Stunden.
Jod war im Licht ungefähr 3-mal wirksamer als im Dunkeln.
*) Tetraphenylhydrazin, Trinitro-diphenylhydrazyl und Dianisylstickoxyd.

2. *2,2'-Diacetylamino-bis-diphenylen-äthylen A und B.* 1,112 mg von A mit 1 Mol Kristalldioxan (Chromatogramm: 99% A, 1% B) und 1,280 mg B (Chromatogramm: 98% A, 2% B) wurden in einer Mischung von 25 ccm Eisessig und 225 ccm Alkohol bei 19° 3 Stunden geschüttelt und anschließend die Absorptionsspektren gemessen.

Alle vier Lösungen ließen wir 15 Tage bei 20° (= 6 Halbwertszeiten) stehen. Die Differenz der Kurven A und B hatte sich nach dieser Zeit nicht verändert.

Das Absorptionsmaximum der Basen im Sichtbaren liegt bei $\lambda = 460$ mμ, während sich dasjenige der Diacetyl-Verbindungen bei $\lambda = 450$ mμ befindet.

Ultrarot-Spektren

1,63 mg 2,2'-Diamino-bis-diphenylen-äthylen A mit Kristall-Tetrahydrofuran und 0,95 mg B ohne Kristall-lösungsmittel wurden mit je 300 mg Kaliumbromid verrieben, zu je einer Scheibe von 2 cm² Größe gepreßt[19]) und im Perkin-Elmer-Spektrographen Modell 21 gemessen. Die stärksten Banden von Tetrahydrofuran bei 9,3 und 11 μ sind im Spektrum nicht ausgeprägt (Fig. 4 und 5).

[19]) U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 (1952).

Über Peptid-Synthesen. 7. Mitt.

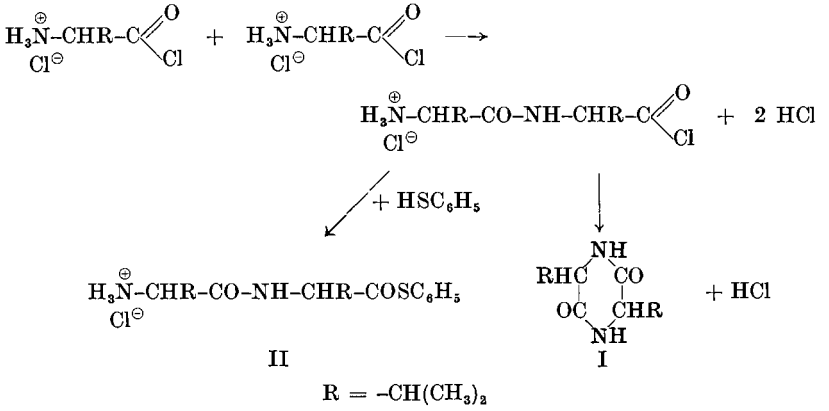
Di- und Tri-peptidverbindungen des Thiophenols

Von *Theodor Wieland* und *Hermann Bernhard**)

(Aus dem organisch-chemischen Institut der Universität Mainz)

(Eingelaufen am 26. Mai 1953)

Vor einem Jahr berichteten wir über die Kondensationen, die verschiedene Aminoacyl-thiophenole in alkalischer Lösung für sich allein oder im Gemisch miteinander und mit freien Aminosäuren oder Peptiden erleiden und bei denen diese Produkte, z. T. in präparativ verwertbaren Ausbeuten, erhalten wurden[1]). Wir haben inzwischen die Synthesebedingungen, die zu den Hydrochloriden der reaktionsfähigen Aminosäurederivate geführt haben, nämlich die Umsetzung von Aminosäurechlorid-hydrochloriden mit Thiophenol bei mäßiger Temperatur, auf die Darstellung der analogen S-Derivate von Di- und Tri-peptiden übertragen können. In Fortsetzung von Versuchen, die noch mit W. Schäfer begonnen waren, wurden diese Bedingungen zunächst noch einmal eingehend studiert, da sich damals ein Rückgang der Ausbeuten zeigte, wenn man die Aminosäurechloride in einer mit Benzol verdünnten Thiophenollösung einige Stunden auf 80° erwärmte. Beim Valin oder Leucin hatte sich dann, im Gegensatz zu den bei Zimmertemperatur mit reinem Thiophenol als Lösungsmittel angesetzten Versuchen, eine gallertartige Substanz ausgeschieden, die wir als zum größten Teil aus dem Diketopiperazin (I) bestehend identifizieren konnten. Dieses



R = $-CH(CH_3)_2$

*) Teil der Diss. H. Bernhard, Mainz 1953.

[1]) Th. Wieland u. W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. **576**, 104 (1952).

verdankt seine Entstehung zweifellos einer direkten Reaktion von 2 Aminosäurechlorid-molekeln miteinander ohne Beteiligung von Thiophenol. In der benzolischen Mutterlauge fand sich weiterhin eine schwefelhaltige wasserlösliche Substanz, die nach ihrem Stickstoff und Schwefelgehalt als Divalylthiophenol-hydrochlorid (II) anzusprechen ist. Hier hat vor der Reaktion des Chlorids mit dem Merkaptan eine HCl-Abspaltung zwischen 2 Molekeln zum Divalinchlorid stattgefunden, das erst jetzt mit dem Thiophenol in Reaktion getreten ist.

Die Verbindung II geht, wie weiter unten an anderen Dipeptidderivaten des aromatischen Thiols geschildert wird, sehr leicht ebenfalls ins Diketopiperazin über, wenn sie mit Alkali in Berührung kommt.

Neben diesen definierten Reaktionsprodukten entstehen bei der beschriebenen Umsetzung, bei der das Thiophenol nur in berechneter Menge vorliegt, noch weitere Produkte aus den sehr reaktionsfähigen Chloriden. Die in Benzol lösliche und auch die unlösliche Fraktion enthält Substanzen, die in Wasser und auch in Dimethylformamid nur geringe Löslichkeit zeigen. Nach ihrem Schwefelgehalt und der papierchromatographischen Analyse ihrer saueren Hydrolysate können sie nichts anderes sein als Thiophenylester von höheren Oligopeptiden der zugrunde liegenden Aminosäuren. Als Ergebnis dieser Vorversuche ist also festzustellen, daß die sehr aktiven Aminosäurechloride beim Erwärmen in geeigneten Lösungsmitteln miteinander zu Ringen oder Ketten verschiedener Länge reagieren, die dann, gewissermaßen als Abbruchreaktion, am Chloridende sich mit Thiophenol umsetzen. Zur Überführung in die monomeren Thiophenylester muß also die SH-Verbindung in größerem Überschuß angewandt werden, damit auf Grund ihrer molaren Überlegenheit diesen Nebenreaktionen die Möglichkeit des Ablaufs genommen wird.

Wie ebenfalls in der letzten Mitteilung[1]) berichtet wurde, zeigt auch das Valylthiophenol-hydrochlorid die Eigenschaft, sich zu größeren Oligopeptiden zu verbinden, wenn man aus dem Salz in geeigneten Lösungsmitteln die Esterbase in Freiheit setzt. Es erschien uns jetzt interessant, die freie Base selbst kennenzulernen. Dazu wurde die wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit schwachem Alkali versetzt und sofort anschließend eine Extraktion mit Äther versucht, jedoch konnte hieraus kein kristallisiertes Produkt gefaßt werden. Erst als man in die wäßrig-acetonische Lösung des Chlorids festes Na-acetat eintrug, wurde die Base so schonend in Freiheit gesetzt, daß sie aus der oberen acetonischen Schicht des beim Salzzusatz zweiphasig gewordenen Systems nach dem Abdampfen kristallisiert erhalten werden konnte. Diese Verbindung löst sich

in frisch dargestelltem Zustand klar in Äther und liefert mit Hydroxylamin momentan Valinhydroxamsäure. Aus der Äther- oder Acetonlösung schied sich nach einigen Stunden ein dichter Kristallniederschlag aus, der aus dem Diketopiperazin des Valins bestand. Diese Umwandlung erleidet auch der freie kristallisierte Ester nach einigen Tagen. Längere Peptide des Valins waren, im Gegensatz zu den in wäßriger Lösung gefundenen Produkten, in solchen Ansätzen papierchromatographisch nicht zu entdecken.

Zielt man auf die Synthese von Polykondensationsprodukten hin, so erscheint es ratsam, nicht von Bausteinen auszugehen, die die Möglichkeit haben, durch Ringschluß energieärmere Verbindungen zu bilden. Wir haben es deshalb unternommen, die Thiophenyl-verbindungen von Tri-peptiden darzustellen, da diesen die Möglichkeit des intramolekularen Ringschlusses fehlt. In gleicher Weise wie bei den Aminosäuren diente auch hierbei das Hydrochlorid des Peptidchlorids als Ausgangsmaterial, das dann mit Thiophenol zur Umsetzung gebracht wurde. Bevor wir uns jedoch an größere Mengen eines Tripeptids heranwagten, versuchten wir, ob sich die geplante Methode bei den weniger wertvollen Dipeptiden anwenden läßt. Dazu wurden zunächst nach der Anhydridmethode[2]) Glycylvalin und Glycylleucin dargestellt und jedes Peptid nach der klassischen Vorschrift von E. Fischer ins Chloridhydrochlorid verwandelt. Hierbei zeigte es sich wieder, wie wichtig es ist, die umzusetzende Verbindung vorher so gut wie möglich zu trocknen und zu pulvern, um vollständigen Umsatz mit guter Ausbeute zu erzielen. Die erhaltenen Chloride reagierten leicht mit Thiophenol, in dem sie bei Zimmertemperatur aufgeschlämmt wurden, und ließen sich, wie im Versuchsteil beschrieben, analysenrein isolieren. Die aus der wäßrigen Lösung durch Alkali in Freiheit gesetzten freien, in Wasser schwer löslichen Basen gehen nach kurzer Zeit in die Diketopiperazine über; höher molekulare Produkte konnten in solchen Ansätzen papierchromatographisch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Wir haben uns deshalb sofort der Darstellung des interessanteren Tripeptid-analogen am Beispiel des Glycylvalyl-isoleucylthiophenolhydrochlorids zugewandt. Beachtet man auch hier die zum Gelingen des Präparats notwendigen Voraussetzungen genau, so verläuft die Darstellung des Tripeptidchloridhydrochlorids mit PCl_5 in Acetylchlorid mit vorzüglicher Ausbeute. Das Kristallpulver reagiert schon innerhalb von sechs Stunden bei Zimmertemperatur mit Thiophenol unter klarer Auflösung und HCl-Entwicklung. Das aus dem Ansatz mit 80-proc. Ausbeute isolierte kristallisierte Hydrochlorid des Tripeptid-thiophenylesters stellte sich als eine recht beständige Substanz heraus,

[2]) Th. Wieland u. H. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. **572**, 190 (1951).

die sich ohne jegliche Zersetzung aus wasserhaltigen Alkoholen umkristallisieren ließ. Auch nach wochenlangem Stehen der wäßrigen Lösung war papierchromatographisch kaum ein Hydrolysenprodukt zu bemerken. Sodalösung wirkt bei Zimmertemperatur nur sehr langsam ein. In 2n-Natronlauge findet die Hydrolyse im Laufe einiger Tage statt, daneben Bildung höhermolekularer Produkte. Die Isolierung der freien Esterbase wurde wie oben durch Ausschütteln der wäßrigen Na-acetathaltigen Lösung mit Aceton bewerkstelligt; die aus der konzentrierten acetonischen Lösung durch Kühlen abgeschiedenen Kristalle sind in trockenem Zustand lange unverändert haltbar. Erwärmt man sie auf 100°, so tritt nach kurzer Zeit starker Thiophenolgeruch auf,und nach einigen Stunden ist ein großer Teil nicht mehr in Aceton oder Äther löslich.

Zur Herstellung eines möglichst definierten Polykondensationsproduktes wurden 3 g des Hydrochlorids in der Wärme in 50 ccm Aceton unter Zusatz von 3 ccm Triäthylamin gelöst. Nach einigen Tagen begann sich aus der klaren Lösung in zunehmendem Maße eine durchsichtige Gallerte auszuscheiden, die nach einer Woche abzentrifugiert und mehrere Male auf der Zentrifuge mit Aceton, dann mit Wasser gewaschen wurde. Es hinterblieb 1 g eines lockeren weißen, unschmelzbaren Pulvers, das in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löslich war und nur von konz. Schwefelsäure klar in Lösung gebracht und mit Wasser flockig daraus ausgefällt werden konnte. Die Substanz gab mit Ninhydrin praktisch keine Farbreaktion und wies einen Schwefelgehalt von etwa 0,5% und einen Stickstoffgehalt von 14,5% auf. Daraus hätte man auf einen Polypeptid-thiophenylester vom ungefähren Molekulargewicht von 7000 schließen dürfen, wenn unter den nicht ganz wasserfreien Bedingungen der Polykondensation und Aufarbeitung die endständige Thiophenylestergruppe völlig intakt geblieben wäre. Eine optische Molekulargewichtsbestimmung am Dinitrophenylderivat belehrte uns aber darüber, daß die Kondensation nicht bis zu einer so großen Molekel fortgeschritten war, sondern wohl infolge der zunehmenden Unlöslichkeit des Produktes schon in einem früheren Stadium ihr Ende erreicht hatte. Nach Untersuchungen von W. Kern und R. Dippelhofer[3]) lassen sich unlösliche Polyamide in heterogener Suspension in Tetrahydrofuran mit 2,4-Dinitrofluorbenzol quantitativ an der Aminogruppe zum Umsatz bringen. Diese Reaktion, mit unserem Polypeptid durchgeführt, ergab ein gelbes Pulver, das mehrmals mit Tetrahydrofuran bis zur Farblosigkeit des Filtrats ausgewaschen wurde. Das Produkt löste sich in m-Kresol, so daß wir seine Extinktion bei 360 mμ mit der von Dinitrophenylglycylvalylisoleucin in diesem Lösungsmittel vergleichen konnten. Beide

[3]) Diss. R. Dippelhofer, Mainz 1953.

Substanzen zeigen ein sehr deutliches Absorptionsmaximum an dieser Stelle. Es ergab sich, daß eine im Vergleich zum Monomeren etwa 9-mal so konzentrierte Lösung des Polykondensats dieselbe Extinktion aufwies, woraus sich das Vorliegen einer Peptidkette aus etwa 27 regelmäßig alternierenden Bausteinen Glycin, Valin und Isoleucin (durchschnittliches MG etwa 2700) für unser Produkt errechnen läßt, von dem etwa $^1/_3$ als Thiophenylester vorlag. Eine Trennung oder Fraktionierung haben wir wegen der erwähnten Unlöslichkeit bisher nicht durchführen können. Mit 20-proc. Salzsäure läßt sich das Produkt bei 100° in 36 Stunden hydrolysieren. Das Papierchromatogramm zeigte die Flecken der drei Aminosäuren in gleicher Stärke.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich die Erkenntnis, daß die Reaktionsfähigkeit energiereicher Oligopeptid-Derivate mit wachsender Bausteinanzahl abnimmt. Sollte sich dieser Befund auch bei den sehr reaktionsfähigen Chloriden der Peptide bestätigen, so steht zu erwarten, daß man Tri- oder Tetrapeptidchlorid-hydrochloride viel sorgloser behandeln darf als die analogen Derivate der Aminosäuren, und daß es dann gelingen kann, aus ihnen durch Kondensation in schwach basischem Medium ebenfalls zu höhermolekularen Verbindungen zu kommen, die in mancher Hinsicht als Modellkörper von Proteinen angesehen werden können.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Valinchloridhydrochlorid mit Thiophenol

Je nach der angewandten Menge Thiophenol ergeben sich mehr oder weniger schwefelhaltige Produkte. Das Säurechlorid wurde mit Thiophenol und Benzol 8 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Danach hatte sich meistens eine klare Lösung gebildet, aus der mit der doppelten Menge Äther die Produkte gefällt wurden. Die so erhaltenen Rohprodukte enthielten:

a) aus 4 g Chlorid, 3 ccm Thiophenol + 25 ccm Benzol 4% S;

b) aus 4 g Chlorid + 6 ccm Thiophenol + 25 ccm Benzol 6,4% S;

c) aus 4 g Chlorid + 25 ccm Thiophenol ohne Benzol 12,87% S; (berechnet für Valylthiophenol · HCl: 13,4% S);

d) aus einem größeren Ansatz wurden mehrere Fraktionen dargestellt:

10 g Valinchloridhydrochlorid wurden mit 20 ccm Thiophenol + 50 ccm trockenem Benzol auf 80° erwärmt. Unter starker HCl-Entwicklung ging alles in Lösung, nach 1 Stunde hatte sich eine amorphe Substanz ausgeschieden. Es wurde nun mit der doppelten Menge an Äther versetzt, sofort abgesaugt und der Niederschlag einige Male mit Äther nachgewaschen (3 g). Die Substanz wurde nun mit 100 ccm Wasser aufgekocht und heiß filtriert, wobei etwa 0,5 g wasserunlöslicher Rückstand hinterblieben. Dieser löste sich in der Hitze nur zum Teil in Dimethylformamid, in welchem das Diketopiperazin des Valins löslich ist. Nach dem Absaugen erhielt man so eine amorphe Masse (200 mg), die in keinem

der untersuchten Lösungsmittel löslich war, unter 1% Schwefel enthielt und sich nur äußerst schwer durch konz. Salzsäure bei 100° hydrolysieren ließ. Das Hydrolysat zeigte im Papierchromatogramm den Flecken des Valins.

Die wäßrige Mutterlauge der oben angestellten Heißextraktion wurde i. V. auf $^1/_3$ des Volumens eingeengt und mit Ammonchlorid ausgesalzen. Der Niederschlag (2,5 g) wurde durch Filtrieren abgetrennt und 2-mal mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die Substanz bestand zur Hauptsache aus Di-valyl-thiophenolhydrochlorid (II). S Gef. 8,55, Ber. 9,25.

Sie wurde durch 15 Min. langes Kochen mit basischen Bleiacetat vom Thiophenol befreit. Dabei schied sich das gelbe Bleithiophenolat zusammen mit dem Valindiketopiperazin ab, von welchem es durch Ansäuern und Umkristallisieren getrennt wurde.

Das benzolisch-ätherische Filtrat der ersten Ausfällung wurde i. V. zur Trockne verdampft und hinterließ 5 g Rückstand. Dieser wurde mit Wasser durchgerieben, wobei 2,5 g des Diketopiperazins (I) hinterblieben (Schmp. 300° (Zers.), ab 220° Sublimation, Ber. N 14,13— Gef. N 13,87). Aus der wäßrigen Mutterlauge ließ sich wie oben durch Aussalzen eine Menge von etwa 2g Di-valylthiophenolhydrochlorid gewinnen.

Darstellung von freiem Valylthiophenol

20 g kristallwasserhaltiges Natriumacetat wurden mit 30 ccm Aceton erwärmt, wobei sich eine klare Lösung bildete, die sich beim Erkalten in 2 Phasen trennte. In dieses System wurden unter Umschütteln 2 g Valylthiophenolhydrochlorid eingetragen, die sich sofort auflösten. Die obere Acetonphase wurde nun abgetrennt und bei Zimmertemperatur i. V. nahezu verdampft, bis Kristallisation eintrat. Die Kristalle wurden abgesaugt. Sie enthielten 6,88% Stickstoff (ber. 6,69%) und wiesen den Schmp. von 65—70° auf. In frisch dargestelltem Zustand sind sie in Äther klar löslich; nach einigen Tagen scheidet sich daraus ein dichter filziger Niederschlag ab, der aus dem Diketopiperazin des Valins besteht.

Darstellung von Peptid-thiophenylester-hydrochloriden

1. *Glycyl-d,l-valyl-d,l-iso-leucyl-thiophenol-hydrochlorid*

14,5 g (0,05 Mol) des über Schwefelsäure im Vakuumtrockenschrank bei 60—70° scharf getrockneten und staubfein vermahlenen Tripeptids wurden in 200 ccm frisch dest. Acetylchlorid aufgeschlämmt und bei —10° unter kräftigem Rühren innerhalb von 20 Min. mit 11 g Phosphorpentachlorid versetzt. Nach 3-stündigem Rühren bei 0° wurde rasch abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Zur Überführung in das Thiophenylderivat wurde das feine Pulver mit 100 ccm Thiophenol gut verrieben und unter öfterem Umschütteln 1 Tag bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Bei anschließendem Stehenlassen im Kühlschrank schied sich das Reaktionsprodukt als steifer Brei ab. Nach dem Abdekantieren des überschüssigen Thiophenols wurde mit 500 ccm abs. Äther verrieben, die kristallin gewordene Masse abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Ausbeute 17 g des Tripeptid-thiophenylester-hydrochlorids (80% d. Th. bezogen auf freies Tripeptid). Das Salz wurde zur Analyse aus heißem Aceton unter Zusatz einiger ccm $^1/_2$ konz. wäßr. Salzsäure umkristallisiert. Schmp. 195°.

$C_{19}H_{30}O_3N_3SCl$ (415,97)	Ber.	C 54,85	H 7,27	N 10,1	S 7,7
	Gef.	» 54,08	» 7,14	» 10,23	» 7,6

2. Glycyl-d,l-valyl-thiophenol-hydrochlorid

Im analogen Ansatz wie unter 1. wurden aus 19 g Di-peptid 10 g des Salzes (42% d. Th.) vom Schmp. 154° erhalten.

$C_{13}H_{19}O_2N_2SCl$ (302,82) Ber. N 9,25 S 10,58
Gef. » 9,28 » 10,33

3. Glycyl-d,l-leucyl-thiophenol-hydrochlorid

15 g des Di-peptids wurden wie oben ins Chlorid-hydrochlorid verwandelt und mit Thiophenol umgesetzt. Danach wurde das überschüssige Thiophenol i. V. bei 60° abdestilliert, der Rückstand mit der eben zur Lösung zureichenden Menge an warmem Wasser und etwas $^1/_2$-konz. Salzsäure versetzt und abgekühlt. Dabei schied sich das Produkt in weißen Schuppen (10 g = 40% d. Th.) vom Schmp. 83—84° ab.

$C_{14}H_{21}N_2SCl$ (316,84) Ber. N 8,80 S 10,11
Gef. » 8,30 » 10,7

Darstellung eines Poly-glycyl-d,l-valyl-isoleucins

3 g des unter 1. dargestellten Salzes wurden in 50 ccm Aceton warm gelöst und mit 3 ccm Triäthylamin versetzt. Die filtrierte Lösung wurde verschlossen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei schied sich innerhalb einiger Tage eine durchsichtige Gallerte aus, die durch Abzentrifugieren abgetrennt und einige Male mit Aceton, dann mit Methanol und schließlich mit Wasser auf der Zentrifuge gewaschen wurde. So wurde 1 g eines unschmelzbaren amorphen Pulvers erhalten, das in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löslich war und keine Ninhydrinreaktion zeigte.

Zur optischen Molekulargewichtsbestimmung wurde eine Probe davon in wenig Tetrahydrofuran mit 2,4-Dinitrofluorbenzol einige Stunden geschüttelt. Sodann wurde von dem gelben Pulver abfiltriert und dieses so lange mit demselben Lösungsmittel nachgewaschen, bis das Filtrat farblos ablief. Das so erhaltene Dinitrophenylderivat zeigt in m-Kresol gelöst ein scharfes Maximum der Absorption bei 360 mμ, an derselben Stelle, wo auch das des Dinitrophenyl-glycylvalylisoleucins in m-Kresol liegt. Die Extinktion einer Lösung von 0,83 mg Polypeptid pro 10 ccm m-Kresol war dieselbe, wie die einer Lösung von 0,09 mg des Tripeptids in derselben Menge des gleichen Lösungsmittels. Daraus ergibt sich, daß im Durchschnitt 9 solcher Tripeptidreste in dem untersuchten Polykondensat miteinander verknüpft waren.

Herr Hermann Bernhard erfreute sich bei dieser Arbeit der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg. Wie diese, so hat uns auch der „Fonds der Chemie", Düsseldorf, bei der Beschaffung von Chemikalien und Geräten sehr unterstützt, wofür hier bestens gedankt sei. Auch Herrn W. Lüttgens, der die Mikroanalysen ausgeführt hat, gilt unser Dank.

Über eine Oxidodiäthyliden-äthyliden-d-glucopyranose

Von *Burkhardt Helferich* und *Alfred Porck*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn)

(Eingegangen am 3. Juni 1953)

Aus Benzyl-β-d-glucosid (I) läßt sich mit Paraldehyd und etwas Schwefelsäure eine Äthylidenverbindung (II) in guter Ausbeute gewinnen, in der die Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 4 und 6 alkalifest maskiert sind. Die Hydroxylgruppen 2 und 3 lassen sich durch Acetylieren (IIa) und durch Methylieren (IIc) nachweisen. Aus dem Diacetat läßt sich durch vorsichtige saure Verseifung die Äthylidengruppe abspalten und das 2,3-Diacetyl-benzyl-β-d-glucosid (IIb)[1]) in kleiner Menge gewinnen. Aus dem Dimethyläther lassen sich durch saure Verseifung die Äthylidengruppe und der Benzylrest abspalten. Der so entstehende d-Glucose-dimethyläther (IId) ist mit dem bekannten 2,3-d-Glucose-dimethyläther[2]) identisch. Damit ist die Struktur des Äthyliden-benzyl-β-d-glucosids (II) bewiesen. Die Konfiguration an dem neuentstandenen asymmetrischen Kohlenstoffatom der Äthylengruppe ist unsicher, scheint aber einheitlich zu sein.

Unter anderen Bedingungen entsteht aus Benzyl-β-d-glucosid und Paraldehyd — mit $CuSO_4$ und Schwefelsäure bei längerer Versuchsdauer — eine Verbindung, in der alle vier freien Hydroxylgruppen des Glucosids durch Eintritt von drei Äthylidengruppen alkalifest maskiert sind. Da sich aus ihr durch vorsichtige saure Verseifung zwei Acetaldehyd abspalten lassen und dabei das 4,6-Äthyliden-benzyl-β-d-glucosid (II) entsteht, sind offenbar die Hydroxyle 2 und 3 durch eine Oxidodiäthyliden-Gruppe[3]) besetzt. Damit ist auch die Struktur dieses Oxidodiäthyliden-äthyliden-benzyl-β-d-glucosids im Sinne der Formel III bewiesen.

Durch etwas kräftigere saure Verseifung läßt sich aus ihr das Benzyl-β-d-glucosid zurückgewinnen.

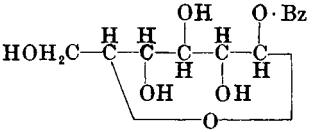
Mit H_2 und Palladiumoxyd läßt sich aus dem Oxidodiäthyliden-äthyliden-glucosid (III) der Benzylrest als Toluol abhydrieren. Es entsteht eine 2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-d-gluco-pyranose (IV), in der die Hydroxyle 2, 3, 4 und 6 alkalifest besetzt sind. Sie

[1]) A. L. Raymond, R. S. Tipson u. P. A. Levene, J. biol. Chemistry **130**, 47 (1939).

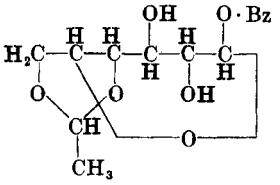
[2]) J. C. Irvine u. J. P. Scott, J. chem. Soc. [London] **103**, 375 (1913); K. Freudenberg, H. Toepffer u. Chr. Andersen, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1750 (1928).

[3]) H. Appel u. W. N. Haworth, J. chem. Soc. [London] **1938**, 793.

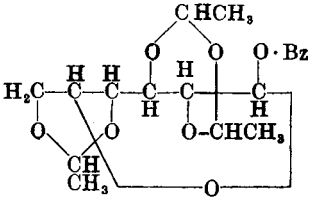
zeigt in Wasser und in Aceton+Wasser, Mutarotation. In Lösung und auch im kristallisierten Rohprodukt liegt demnach ein Gemisch von α- und β-Verbindung vor. Das UV-Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösung zeigt keine Carbonyl-absorptionsbande. Eine



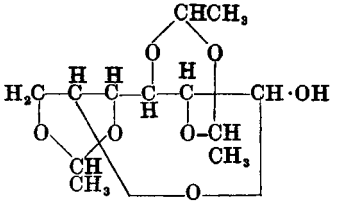
II



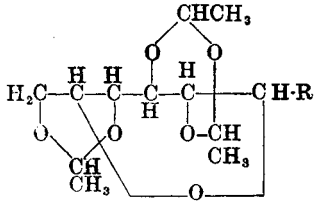
III



IV



Bz = Benzyl-



V. R = —NH · C_6H_4 · OH VI. R = —NH · $CH_2C_6H_5$

stark negativ drehende Substanz — vermutlich die β-Verbindung — läßt sich daraus isolieren. Die Konfiguration an den neuentstandenen asymmetrischen C-Atomen der drei Äthylidengruppen ist wie in den entsprechenden Glucosiden offen.

Die Oxidodiäthyliden-äthyliden-glucose (IV) gibt ein kristallines Phenylhydrazon. Sie kann in ein amorphes Na-salz und in ein Tl(1)-Salz übergeführt werden. Mit Alkali und Dimethylsulfat geht sie in das 2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-methyl-β-d-glucosid (IVa)[3]) über, ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der angegebenen Strukturen. Das 1-Hydroxyl läßt sich acetylieren und chloracetylieren (IVb und IVc). Die beiden isolierten 1-Acylverbindungen gehören nach ihrer stark negativen Drehung vermutlich der β-Reihe an.

In sehr guter Ausbeute läßt sich das p-Amino-phenol-N-glucosid der Oxidodiäthyliden-äthyliden-glucose (V) gewinnen. Durch Acetylieren der phenolischen Hydroxylgruppe wurde es noch näher charakterisiert.

Ebenso läßt sich glatt ein 2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthylidenbenzylamin-N-d-glucosid herstellen (VI). Die Verbindung ist dem entsprechenden O-Glucosid (III) ähnlich. Sie ist alkalistabil, zeigt aber im Gegensatz zum O-Glucosid Mutarotation.

In der 2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-d-glucopyranose (IV) liegt ein Material vor, das durch die alkalifeste Maskierung der Hydroxylgruppe 2,3,4 und 6 vielleicht neue Synthesen ermöglicht. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

4,6-Äthyliden-benzyl-β-d-glucosid (II)

5 g wasserfreies Benzyl-β-d-glucosid (I)[1]) werden mit 35 ccm über $CaCl_2$ getrocknetem Paraldehyd unter Zusatz von 0,035 ccm konz. H_2SO_4 geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung von Kristallen. Nach 2-stündigem Schütteln wird mit 35 ccm abs. Methanol verdünnt, die klare Lösung durch Zusatz von Soda neutralisiert (Überschuß) und ohne zu filtrieren i. V. eingedampft. Der Rückstand ergibt beim Aufnehmen in heißem Wasser und beim Eindampfen i. V. auf etwa 25 ccm nach dem Erkalten weiße Kristalle, die durch 3-maliges Umkristallisieren aus 50 Vol.tln. Benzol gereinigt werden. Ausbeute 4 g, d. h. 75% d. Th. Die Substanz schmilzt bei 166°. Sie ist leicht löslich in Methanol, nur wenig schwerer in Äthanol, Aceton, Eisessig und Pyridin, schwerer in $CHCl_3$ und Essigester, noch schwerer in Äther und Wasser und weiterhin in Benzol (2% i. d. Hitze), CCl_4 und Ligroin. Fehlingsche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert.

$C_{15}H_{20}O_6$ (296,31) Ber. C 60,79 H 6,80
Gef. » 60,70 » 6,76

$[\alpha]_D^{20} = -2{,}65 \cdot 19{,}38/0{,}413 \cdot 1 \cdot 1{,}483 = -83{,}8°$ (abs. $CHCl_3$).

Die Substanz läßt sich in sehr guter Ausbeute zum *2,3-Diacetyl-4,6-äthyliden-benzyl-β-d-glucosid* (IIa) in Pyridin mit Essigsäureanhydrid acetylieren. Dieses Diacetat schmilzt nach 2-maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 153°. Es reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse. Es ist leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Aceton und Essigester, mäßig löslich in Methanol und CCl_4, schwer löslich in Äther, so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther.

$C_{19}H_{24}O_8$ (380,38) Ber. C 59,99 H 6,39
Gef. » 59,83 » 6,42

$[\alpha]_D^{19} = -2{,}77 \cdot 19{,}409/0{,}374 \cdot 1 \cdot 1{,}483 = -96{,}9°$ (abs. $CHCl_3$).

2,3-Diacetyl-benzyl-β-d-glucosid (IIb)[1])

15 g der 2,3-diacetyl-4,6-äthyliden-Verbindung (IIa) werden in 150 ccm Aceton mit 20 ccm n-HCl 3,5 Stunden rückgekocht. Nach Neutralisation mit Ag_2O wird das Filtrat i. V. eingedampft. Der Rückstand wird mit 120 ccm $CHCl_3$ aufgenommen, die Lösung 2-mal mit je 70 ccm Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. V. eingedampft. Der zurückbleibende Sirup ergibt beim Verreiben mit 70 ccm Methanol einen Teil des unveränderten Ausgangsmaterials in kristalliner Form. Nach 6-stündigem Aufbewahren bei 0° wird dieses abgesaugt, das Filtrat i. V. zum Sirup eingedampft, dieser in 24 ccm Essigester gelöst und mit etwa 60 ccm Petroläther bis zur beginnenden Opaleszenz versetzt. Nach einigen Stunden bei 0° kann das Diacetyl-benzyl-β-d-glucosid kristallin abgesaugt werden. Durch mehrfaches Umfällen aus Essigester mit Petroläther erhält man schließlich die Substanz rein, allerdings nur in einer Ausbeute von etwa 1 g, 8% d. Th. Nach Schmp. (116—117°) und Drehung $[\alpha]_D^{19} = -66{,}1°$ in Aceton, $[\alpha]_D^{18} = -86{,}2°$ in Äthanol ist die Verbindung mit der in der Literatur beschriebenen[1]) identisch.

4,6-Äthyliden-benzyl-β-d-glucosid-2,3-dimethyläther (IIc)

Zu einer Lösung von 7 g (1 Mol.) der Substanz II in 80 ccm Aceton werden bei einer Badtemperatur von 50° unter starkem Rühren 10,6 ccm (5,2 Mol.) frisch dest. Dimethylsulfat und 20 ccm 50-proc. NaOH (10,6 Mol.) so zugetropft, daß die Lösung stets alkalisch bleibt. Nach dem Zutropfen wird die Temperatur gesteigert, bis 50 ccm Aceton abdestilliert sind. Es wird dann wieder auf 50° abgekühlt, noch eine Stunde weiter gerührt und dann die nunmehr aus zwei Schichten bestehende Mischung in 150 ccm Eiswasser eingerührt. Dabei fallen sofort weiße Kristalle in praktisch quantitativer Ausbeute (7,5 g) aus. Die mit Wasser gewaschene und 2-mal aus Methanol umkristallisierte Substanz schmilzt bei 130°. Sie ist leicht löslich in $CHCl_3$, löslich in Benzol und CCl_4, mäßig löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, wenig löslich in Methanol und Äthanol, schwer bis unlöslich in Äther, Wasser und Petroläther.

Fehlingsche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert. Zur Analyse wurde eine kleine Menge noch durch Sublimation gereinigt.

$C_{17}H_{24}O_6$ (324,36) Ber. C 62,94 H 7,46
Gef. » 63,01 » 7,52

$[\alpha]_D^{19} = -1{,}5 \cdot 19{,}206/0{,}351 \cdot 1 \cdot 1{,}483 = -55{,}3°$ (abs. $CHCl_3$).

d-Glucose-2,3-dimethyläther (IId)[2])

2,5 g der Verbindung IIc werden mit 50 ccm Wasser und 2,8 ccm konz. H_2SO_4 durch Erhitzen auf dem Wasserbad unter häufigem Schütteln in Lösung gebracht. Die Lösung wird gegen Indikatorpapier mit Soda möglichst genau

neutralisiert und bei niedriger Temperatur i. V. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 80 ccm abs. Essigester extrahiert und die filtrierte Lösung i. V. eingedampft. Der Rückstand liefert, nach dem Trocknen über P_2O_5 bei 20 mm und 65°, beim Verreiben mit 5 ccm abs. Essigester bei 0° im Laufe einiger Tage Kristalle, die nach ihrer Enddrehung = $[\alpha]_D^{21}$ + 65,6° (in Wasser) mit dem d-Glucose-2,3-dimethyläther[2]) identisch sind.

2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-benzyl-β-d-glucosid (III)

Eine Mischung von 10 g krist. wasserfreiem Benzyl-β-d-glucosid (1 Mol.), 8 g entwässertem $CuSO_4$, 90 ccm Paraldehyd (über $CaCl_2$ getrocknet) und 0,09 ccm konz. H_2SO_4 wird 36 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt und dann mit dem doppelten Vol. Wasser versetzt. Das dabei ausfallende Reaktionsprodukt wird abgesaugt und aus der abgetrennten Paraldehyd-lösung des Filtrats ein weiterer Teil der Substanz durch Zusatz von $1^1/_2$ Vol.tln. Ligroin (Sdp. 60—95°) ausgefällt. Sie wird abgesaugt und mit Ligroin nachgewaschen. Nach 3-maligem Umkristallisieren aus viel Methanol (evtl. mit einer Soxhlet-Apparatur) schmilzt die reine Substanz bei 172°. Ausbeute 7,2 g, 53% d. Th. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse und ist leicht löslich in $CHCl_3$, merklich schwerer in Tetrahydrofuran, Paraldehyd, Benzol und Essigester, schwer in Dimethylformamid, Aceton, Pyridin, Eisessig, CCl_4, Äthanol und Methanol, sehr schwer bis unlöslich in Äther, Wasser und Petroläther.

$C_{19}H_{26}O_7$ (366,40)	Ber.	C 62,28	H 7,15	O 30,57
	Gef.	» 62,19	» 6,99	» 30,91

Außerdem wurde eine Bestimmung des durch Kochen mit 3n-H_2SO_4 abspaltbaren Acetaldehyds durch Titration mit $NaHSO_3$ und Jod durchgeführt.

Ber. Ald. 36,1 Gef. 36,8, 37,5

$[\alpha]_D^{20} = -1{,}00 \cdot 19{,}315/0{,}221 \cdot 1 \cdot 1{,}482 = -59{,}0°$ (abs. $CHCl_3$).

Die Substanz läßt sich ohne Zersetzung sublimieren, die Reinigung der Rohverbindung erfolgt aber besser durch Umkristallisation, da eine vermutlich isomere Verbindung ebenfalls sublimiert.

Eine partielle Abspaltung von Acetaldehyd wird erreicht durch 10 Minuten langes Kochen einer Lösung von 0,5 g 2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-benzyl-β-d-glucosid (III) in 65 ccm Äther mit 7 Tropfen Brom. Die entstandene klare Lösung wird nach dem Abkühlen durch Waschen mit 20 ccm $NaHSO_3$-Lösung, danach mit 10 ccm Wasser, vom Brom befreit, der Äther wird i. V. abgedampft, der Rückstand i. V. 10 Stunden über KOH aufbewahrt, dann mit 25 ccm heißem Wasser aufgenommen und die Lösung wieder fast bis zur Trockne eingedampft. Die dabei sich abscheidenden Kristalle schmelzen nach dem Trocknen über P_2O_5 bei 100°/20 bei 166°; sie sind auch sonst mit der oben beschriebenen Substanz (II) identisch. Ausbeute 0,23 g, 57% d. Th.

Eine vollständige Abspaltung der Aldehydgruppen gelingt auf folgende Weise: 1 g des Oxidodiäthyliden-äthyliden-benzyl-glucosids (III) wird in 40 ccm abs. Methanol, dem 0,4 ccm einer 3,3-mol. Lösung von HCl in abs. Methanol zugesetzt sind, unter Ausschluß von Feuchtigkeit 3,25 Stunden rückgekocht. Nach Neutralisation mit Ag_2O wird aus der filtrierten Lösung das Methanol i. V. verjagt. Der zurückbleibende Sirup kristallisiert spontan. Durch Verreiben mit Essigester (5 ccm) können nach etwa 10-stündigem Aufbewahren bei 0° 0,52 g Benzyl-β-d-glucosid (I) (70% d. Th.) gewonnen werden.

2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-d-glucose (IV)

6 g von III werden, in 100 ccm Essigester aufgeschlämmt, mit 0,5 g Palladiumoxyd unter kräftigem Schütteln mit H_2 hydriert. Der rasch einsetzende Wasserstoffverbrauch ist nach etwa 2 Stunden beendet. Die klar filtrierte Lösung hinterläßt beim Verdampfen i. V. einen farblosen Sirup (Geruch nach Toluol), der beim Anreiben mit einem Tropfen Methanol kristallin erstarrt. Dieses Rohprodukt schmilzt sehr unscharf von 140—168°, ist aber analysenrein. Es besteht demnach wohl aus einem Gemisch der α- und β-Verbindung. Ausbeute quantitativ. Durch 5-maliges Umfällen aus $CHCl_3$ (etwa 1 g in 5 ccm) mit Petroläther (bis zur beginnenden Opaleszenz) läßt sich ein weitgehend einheitliches Präparat in 33-proc. Ausbeute isolieren, das bei 166—168° schmilzt.

Die Substanz ist löslich in $CHCl_3$, Methanol, Aceton, Essigester und Wasser, schwerer in Äthanol, Benzol und Eisessig, recht schwer in CCl_4, sehr schwer bis unlöslich in Äther und Petroläther.

$C_{12}H_{20}O_7$ (276,28)	Ber.	C 52,19	H 7,30
	Gef.	» 52,16	» 7,32

$[\alpha]_D^{20} = +0{,}05 \cdot 13/0{,}422 \cdot 1 = +1{,}5°$. ($CHCl_3$). Keine Mutarotation.

$[\alpha]_D^{21} = -0{,}44 \cdot 14/0{,}327 \cdot 1 = -18{,}8°$ (Aceton + Wasser, 1:1), Endwert nach 22 Stunden; Anfangswert etwa —10°.

$[\alpha]_D^{20} = -0{,}71 \cdot 13/0{,}291 \cdot 1 = -31{,}8°$ (Wasser), Endwert nach 18 Stunden; Anfangswert etwa —26°.
(Schmp. = etwa 150°).

Ein Phenylhydrazon kann durch mehrwöchiges Aufbewahren einer Lösung von 3 g der Substanz in 22 ccm Methanol mit 1,18 g reinem Phenylhydrazin, Eindampfen dieser Lösung i. V., Aufnahmen des Rückstandes in 20 ccm $CHCl_3$, Versetzen mit 30 ccm Ligroin (60—95°) und langsames Eindunsten dieser Lösung gewonnen werden. Durch Waschen mit Ligroin und mehrfaches Umfällen aus $CHCl_3$ mit Petroläther (bis zur schwachen Trübung) kann die Substanz rein gewonnen werden. Ausbeute 1,5 g, 35% d. Th. Schmp. 149° (Zers.). Das Phenylhydrazon ist löslich in $CHCl_3$, mäßig löslich in Aceton und Eisessig, wenig in Methanol, Essigester und Benzol, schwer bis unlöslich in Äthanol, CCl_4, Äther, Petroläther und Wasser.

$C_{18}H_{26}O_6N_2$ (366,40)	Ber.	C 59,01	H 7,15	N 7,65
	Gef.	» 59,15	» 7,26	» 7,71

$[\alpha]_D^{18} = -1{,}68 \cdot 13/0{,}415 \cdot 1 = -52{,}6°$ ($CHCl_3$). Keine Mutarotation.

Das UV-Absorptionsspektrum der Oxido-diäthyliden-äthyliden-glucose (IV) in 0,01 mol. Lösung in Wasser läßt im Bereich zwischen 2500 und 3000 Å keine für die Charbonylgruppe charakteristische Bande erkennen.

2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-methyl-β-d-glucosid (IVa)

1,5 g der Oxidodiäthyliden-äthyliden-d-glucose (IV), Schmp. 165° (1 Mol) werden in 5,9 ccm 2n-NaOH gelöst, mit 0,52 ccm (1 Mol) Dimethylsulfat geschüttelt und die sich dabei abscheidenden Kristalle nach etwa 8 Stunden abgesaugt. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die Substanz bei 204° und zeigt in $CHCl_3$ $[\alpha]_D^{16} = -59{,}9°$, ist also mit der schon bekannten Oxidodiäthyliden-äthyliden-methyl-β-d-glucosid identisch. Ausbeute 0,6 g, 38%, d. Th.

1-Acetyl-2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-β-d-glucose

2 g von IV werden in 8 ccm abs. Pyridin mit 5 ccm Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung versetzt. Nach 20-stündigem Aufbewahren bei Raumtemperatur scheidet sich ein Teil des 1-Acetylproduktes in Nadeln ab, die durch Absaugen, Waschen mit viel Methanol und dann mit Äther gereinigt werden. Die Pyridin-Mutterlauge wird mit 50 ccm Methanol versetzt, i. V. zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit 10 ccm $CHCl_3$ aufgenommen, die Lösung mehrmals mit $NaHCO_3$-Lösung und mit Wasser gewaschen, i. V. eingedampft und der Rückstand durch Verreiben mit Methanol zur Kristallisation gebracht. Die Gesamtausbeute beträgt 1 g, 43% d. Th. Zur Analyse wurde noch 3-mal aus Methanol umkristallisiert.

Die Verbindung ist leicht löslich in $CHCl_3$, etwas weniger in Pyridin, wenig in Benzol, schwer bis unlöslich in den weiteren gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Sie schmilzt bei 187—189°.

$C_{14}H_{28}O_8$ (318,35)	Ber.	C 52,81	H 6,98
	Gef.	» 52,88	» 7,12

$[\alpha]_D^{19} = -0{,}34 \cdot 19{,}165/0{,}200 \cdot 1 \cdot 1{,}475 = -22{,}1°$ ($CHCl_3$).

1-Chloracetyl-2,3-oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-β-d-glucose (IV c)

Zu einer in CO_2(fest)-Methanol gekühlten, erstarrten Aufschlämmung von 4 g Oxidodiäthyliden-äthyliden-glucose (IV) in 1,9 g (1,65 Mol) abs. Pyridin, wird eine ebenso gekühlte Auflösung von 2,46 g (1,5 Mol) Chloracetylchlorid in 8 ccm $CHCl_3$ in einem Guß hinzugegeben und mit 3 ccm kaltem $CHCl_3$ nachgespült. Durch Schütteln unter zeitweiligem Herausnehmen aus der Kältemischung erreicht man in etwa $^1/_2$ Stunde (unter Verfärbung) vollständige Lösung. Nach 2 Stunden bei 0° und 15 Stunden bei Raumtemperatur wird das breiig erstarrte Gemisch mit 50 ccm $CHCl_3$ verdünnt, 2-mal mit je 100 ccm Wasser gewaschen und die $CHCl_3$-Schicht vom Wasser und von ausgeschiedenen harzigen Produkten abgetrennt. Nach dem Trocknen und Entfärben mit $CaCl_2$ und Kohle wird das $CHCl_3$ i. V. bei Raumtemperatur verjagt und das teilweise kristalline Produkt mit wenig kaltem Methanol auf die Nutsche gebracht und gewaschen. Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol 1,5 g, 30% d. Th.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze. Sie ist leicht löslich in $CHCl_3$ löslich in Benzol, mäßig löslich in Essigester, wenig löslich in Aceton, schwer bis unlöslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsnitteln und in Wasser.

$[\alpha]_D^{19} = -0{,}83 \cdot 2{,}354/0{,}0518 \cdot 1 \cdot 1{,}475 = -25{,}6°$ ($CHCl_3$).

Zur Analyse wurde noch 2-mal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. unscharf bei 140—150°.

$C_{14}H_{21}O_8Cl$ (352,77)	Ber.	C 47,67	H 6,00	Cl 10,05
	Gef.	» 47,69	» 6,03	» 10,11

2,3-Oxidodiäthyliden-4,6-äthyliden-p-aminophenol-N-d-glucosid (V)

5,4 g (1 Mol.) von IV werden mit 2,2 g (1,05 Mol.) reinem p-Aminophenol und einem Körnchen NH_4Cl in 50 ccm abs. Methanol 45 Min. rückgekocht. Das Ausgangsmaterial geht dabei unter Braunfärbung in Lösung. Nach dem Abkühlen unter möglichstem Ausschluß von O_2 wird die Lösung in geschlossenem, vollen Gefäß 48 Stunden bei 0° aufbewahrt. Dabei kristallisiert das N-Glucosid in dicken grauen Prismen aus. Aus der Mutterlauge kann ein weiterer Anteil durch

Einengen, i. V. unter CO_2, gewonnen werden. Gesamtausbeute an Rohprodukt 6,2 g, 86% d. Th. Einmaliges Umkristallisieren aus 50-proc. Methanol/Wasser (17 ccm auf 1 g Substanz) oder aus $CHCl_3$ durch Fällen mit Petroläther ergibt das reine Produkt vom Schmp. 192°.

Es ist löslich in Pyridin, Aceton und in verd. NaOH, mäßig löslich in Essigester, wenig in $CHCl_3$, Eisessig, Äthanol, Methanol und Benzol, schwer bis unlöslich in CCl_4, Äther, Petroläther und Wasser. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert. Trocken ist die Substanz recht haltbar.

$C_{18}H_{25}O_7N$ (367,39)	Ber. C 58,85	H 6,86	N 3,81
	Gef. » 58,99	» 6,96	» 3,80

Die Substanz zeigt in Aceton Mutarotation. Anfangsdrehung 67°, Enddrehung:

$[\alpha]_D^{17} = -0{,}21 \cdot 13/0{,}141 \cdot 1 = -19{,}3°$ (Aceton).

Die phenolische Hydroxylgruppe läßt sich mit Pyridin-Essigsäureanhyhrid glatt zum Mono-acetyl-Derivat acetylieren: Schmp. 192°. $[\alpha]_D^{20} = -62{,}9°$ in $CHCl_3$.

2,3-Oxidodiäthliden-4,6-äthyliden-benzylamin-N-d-glucosid (VI)

2 g von IV in 2,5 g (etwa 3 Mol) Benzylamin werden unter Eiskühlung mit einer Mischung von 10 ccm Methanol und 0,5 ccm Eisessig versetzt. Nach wenigen Sekunden beginnt unter merklicher Erwärmung die Kristallisation des N-Glucosids, die durch mehrstündiges Aufbewahren bei 0° vervollständigt wird. Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol 2,2g, 83% d. Th. Die noch 2-mal umkristallisierte Substanz schmilzt bei 162°. Die Substanz ist dem O-Glucosid (III) auch in ihren Löslichkeiten sehr ähnlich. Sie reduziert nicht Fehlingsche Lösung beim Kochen.

$C_{19}H_{27}O_6N$ (365,41)	Ber. C 62,45	H 7,45	N 3,83
	Gef. » 62,34	» 7,66	» 3,96

In $CHCl_3$ zeigt sie Mutarotation. Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20} = -49°$, Enddrehung $[\alpha]_D^{20} = -0{,}51 \cdot 13/0{,}298 \cdot 1 = -22{,}3°$ ($CHCl_3$).

Über Benzalverbindungen der Glucose

Von *Burckhardt Helferich* und *Alfred Porck*

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn)

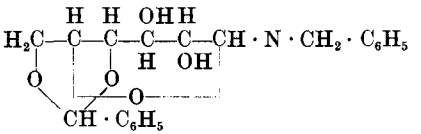
(Eingegangen am 8. Juni 1953)

1. Aus d-Glucose und Benzaldehyd läßt sich, wie vor kurzem auch von anderer Seite beschrieben ist[1]), eine nicht reduzierende Benzal-d-glucose herstellen, die durch ihr Triacetyl-derivat näher charakterisiert wurde. Um ihre Struktur zu bestimmen, wurde sie, analog der Monaceton-glucose[2]), in sehr guter Ausbeute in einen Orthoameisensäure-ester (II) übergeführt. Die damit wahrscheinlich gemachte Struktur einer 1,2-Benzal-glucofuranose stimmt mit der auf andere Weise bewiesenen[1]) überein.

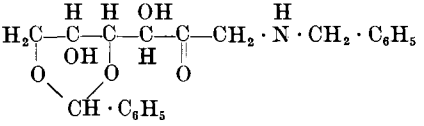
2. Die bekannte 4,6-Benzal-d-glucose[3]) läßt sich recht glatt in ein allerdings sehr labiles Benzylamin-N-d-glucosid (III) überführen. Dieses erleidet mit Oxalsäure in Methanol, trotzdem es sich um ein aliphatisches, primäres Amin handelt, sehr glatt die Amadoriumlagerung zur 1-Desoxy-1-benzylamino-4,6-benzal-d-fructose (IV), die als saures Oxalat in guter Ausbeute isoliert werden kann. Die freie Verbindung gibt mit Phenylhydrazin das Phenylosazon der 4,6-Benzal-d-glucose[3]). Entsprechend ihrer Struktur hat sie starke Reduktionskraft gegenüber o-Dinitrobenzol und gegenüber Methylenblau. Außerdem stellt sie ein Derivat der Fructose dar, in dem die Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 4 und 6 maskiert, an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 aber frei sind.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

III



IV



[1]) J. C. Sowden u. D. J. Kuenne, J. Amer. chem. Soc. **74**, 686 (1952).
[2]) K. Freudenberg u. W. Jacob, Chem. Ber. **80**, 325 (1947).
[3]) L. Zervas, Ber. dtsch. chem. Ge. **64**, 2289 (1931).

Beschreibung der Versuche

1,2-Benzal-d-glucofuranose (I)

300 ccm eines benzoesäurehaltigen Benzaldehyds (frisch destilliert, aber so, daß das noch heiße Kondensat im offenen Gefäß mit der Luft in Berührung bleibt) werden mit 130 g trockner feingepulverter α-d-Glucose und mit 75 g gepulvertem wasserfreiem Zinkchlorid 36 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die dickflüssige Masse wird durch Zusatz von 400 ccm eiskaltem Wasser in zwei Phasen geschieden, die obere, benzaldehydhaltige abgetrennt und mit 300 ccm Ligroin (60—95°) vermischt. Nach einstündigem Rühren bei 0° fallen im Lauf von etwa 12 Stunden weiße Kristalle, die nach gutem Waschen mit Ligroin und nach 3-maligem Umkristallisieren aus Methanol oder Wasser bei 177° schmelzen. Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren 7 g, 3,6% d. Th. Die Substanz ist mit der in der Literatur vor kurzem beschriebenen[1]) nach Drehung und allen sonstigen Eigenschaften identisch.

Ihr Triacetat entsteht glatt in Pyridin-Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur. Schmp. 126—127°.

$C_{19}H_{22}O_9$ (330,37)	Ber.	C 57,86	H 5,63
	Gef.	» 57,79	» 5,88

$[\alpha]_D^{27} = +1{,}23 \cdot 19{,}082/0{,}407 \cdot 1 \cdot 1{,}475 = +39{,}0°$ ($CHCl_3$).

1,2-Benzal-d-glucofuranose-3,5,6-orthoformiat (II)

2 g 1,2-Benzal-d-glucofuranose (I) werden in 2,6 ccm Ortho-ameisensäureester[2]) mit 1,3 ccm einer 1-proc. Lösung von HCl in abs. Methanol unter gelegentlichem Umrühren 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, der dabei entstehende Kristallbrei wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Ausbeute an diesem Rohprodukt 1,76 g, 88% d. Th. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus viel Methanol schmilzt die reine Substanz bei 166—167°. Sie ist leicht löslich in Dioxan, etwas schwerer in $CHCl_3$, Pyridin, Aceton, Essigester, nur mäßig löslich in Benzol, schwer bis unlöslich in Methanol, Äthanol, Eisessig, Äther, Wasser und Ligroin.

$C_{14}H_{14}O_6$ (278,25)	Ber.	C 60,42	H 5,07
	Gef.	» 60,68	» 5,16

$[\alpha]_D^{19} = -0{,}69 \cdot 20{,}039/0{,}300 \cdot 1 \cdot 1{,}475 = -31{,}2°$ ($CHCl_3$).

4,6-Benzal-benzylamin-N-d-glucosid (III)

8,1 g (1 Mol.) 4,6-Benzal-d-glucose[3]) (Schmp. 175—180°) werden in 150 ccm Methanol und 9,6 g reinem Benzylamin (3 Mol.) gelöst. Durch Zugabe von 5,4 ccm Eisessig (3 Mol.) unter kräftigem Umrühren in einem Guß werden Kristalle gefällt, die sofort abgesaugt und mit Äther nachgewaschen werden. Ausbeute 7,3 g, 68% d. Th. Die sehr wenig haltbare Substanz muß sofort 3-mal aus Methanol umkristallisiert werden. Sie schmilzt dann bei 132° (Zers.). Sie ist löslich in Dioxan, etwas schwerer in $CHCl_3$, wenig bis unlöslich in Methanol, Äthanol, Benzol, CCl_4, Äther, Wasser und Ligroin. Auch in reinem Zustand, vor allem bei höherer Temperatur, zersetzt sich die Substanz unter Verfärbung.

$C_{20}H_{23}O_5N$ (357,39)	Ber.	C 67,21	H 6,49	N 3,92
	Gef.	» 67,55	» 6,36	» 4,04

$[\alpha]_D^{20} = -0{,}47 \cdot 13/0{,}191 \cdot 1 = -32{,}0°$ (Dioxan). Mutarotation zum Positiven; die Enddrehung konnte wegen Verfärbung nicht beobachtet werden.

1-Desoxy-1-benzylamino-4,6-benzal-fructofuranose-bioxalat

0,5 g (1 Mol.) wasserfreie Oxalsäure in 25 ccm Methanol werden mit 2 g (1 Mol.) 4,6-Benzal-benzylamin-N-d-glucosid (III) 48 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, die als dicke Paste abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und 2-mal mit je 8 ccm Methanol gewaschen. Ausbeute 2 g, 80% d. Th.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze stark. Ihre Lösung in Wasser reagiert sauer und scheidet nach Zusatz von $CaCl_2$-Lösung Calciumoxalat ab. Sie schmilzt etwa bei 170° (Zers.). Das Salz ist schwer löslich in Wasser, den niederen Alkoholen und Aceton, so gut wie unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{20}H_{23}O_5N \cdot C_2H_2O_4$ (447,43)	Ber.	C 59,05	H 5,59	N 3,13
	Gef.	» 59,14	» 5,57	» 3,05

$[\alpha]_D^{16} = -0{,}38 \cdot 40{,}0/0{,}1254 \cdot 2 = -6°$ (Wasser).

Die Substanz zeigt in Wasser keine Mutarotation.

1-Desoxy-1-benzylamino-4,6-benzal-fructofuranose (IV)

12 g des feingepulverten sauren Oxalats (1 Mol.) werden in 200 ccm Wasser mit 2,08 g (1,04 Mol.) reinem feingepulvertem $Ca(OH)_2$ 3 Tage geschüttelt. Das überschüssige $Ca(OH)_2$ wird mit CO_2 ausgefällt. Das Gemisch der unlöslichen Verbindungen wird nach dem Absaugen 5-mal mit je 60 ccm heißem Methanol ausgezogen (heiß filtrieren!). Die vereinigten gelblichen Filtrate werden i. V. auf etwa 20 ccm eingedampft. Dabei scheidet sich die Verbindung in gelblichen Kristallen ab, die sofort abgesaugt und im Exsiccator getrocknet werden. Ausbeute 7 g, 73% d. Th. Durch 3-maliges Umkristallisieren gewinnt man die Substanz rein in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. 130°. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte langsam, in der Hitze rasch. Sie ist löslich in Eisessig, wenig löslich in Methanol, schwer löslich bis unlöslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

$C_{20}H_{23}O_5N$ (357,39)	Ber.	C 67,21	H 6,49	N 3,92
	Gef.	» 67,20	» 6,33	» 4,12

$[\alpha]_D^{22} = -1{,}32 \cdot 13/0{,}254 \cdot 1 = -67{,}6°$ (Methanol).

Die Substanz zeigt Mutarotation zum Positiven.

Die Enddrehung konnte wegen Verfärbung nicht gemessen werden.

Aus der freien Verbindung läßt sich durch Zusatz von Oxalsäure zur Lösung in Methanol das saure Oxalat wieder gewinnen.

Durch 4-stündiges Rückkochen von 0,5 g der freien Verbindung (IV) in 18 ccm Methanol mit 0,6 g reinem Phenylhydrazin (4 Mol.) und 1,4 ccm 50-proc. Essigsäure, Versetzen der heißen, klaren, orangefarbigen Lösung mit 40 ccm 50-proc. wäßrigen Methanol und Einengen der Mischung i. V. auf etwa 25 ccm erhält man das 4,6-Benzal-d-glucose-phenylosazon in gelben Flocken. Durch Versetzen seiner Lösung in möglichst wenig Äther mit dem halben Volumen Ligroin, Einengen i. V. auf etwa $^1/_3$ und mehrfaches Waschen der so erhaltenen Kristalle mit Äther erhält man die Substanz in gelben Kristallen vom Schmp. 204°.

Die freie Verbindung färbt schon bei Zimmertemperatur in 35-proc. wäßrigen Methanol mit 0,5% NaOH o-Dinitrobenzol sofort blauviolett und entfärbt Methylenblau in 50-proc. Methanol mit 0,75% NaOH rasch.

(Abgeschlossen am 29. August 1953)